

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA



Programa de doctorado 635  
320 C Química Inorgánica

Tesis doctoral:

Estudio del tamaño de cristalito  
en porcelanas industriales

Ángel Sanz Bernabé

Valencia 2015



VNIVERSITAT  
DE VALÈNCIA

Programa de doctorado 635

320 C Química Inorgánica

## Estudio del tamaño de cristalito en porcelanas industriales

Doctorando:

D. Ángel Sanz Bernabé

Directores:

Dr. Joaquín Bastida Cuairán (UV, Dto Geología)

Dr. Ángel Caballero Cuesta (ICV, Dto Cerámica, CSIC)

Tutor:

Dr. Francesc Lloret Pastor (UV, Dto Química Inorgánica)



**Dr. JOAQUÍN BASTIDA CUAIRÁN**, Profesor titular del Departament de Geologia de la Universitat de València.

**Dr. ÁNGEL CABALLERO CUESTA**, Investigador científico del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC).

**CERTIFICAN:**

Que el trabajo que presenta D. Ángel Sanz Bernabé en esta memoria, bajo el título “Estudio del tamaño de cristalito en porcelanas industriales” ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departament de Geologia de la Universitat de València.

Y para que conste que autorizamos su presentación para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, expedimos la presente, que firmamos en Burjassot, a 1 de octubre de 2015.

Dr. Joaquín Bastida Cuairán

Dr. Ángel Caballero Cuesta

VºBº El tutor, Dr. Francesc Lloret Pastor  
(Dto. Química Inorgánica de la Universitat de València)



A TERESA



# AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento infinito a mis directores, Dr. Joaquín Bastida y Dr. Ángel Caballero. Solo ellos y yo sabemos la paciencia que han tenido conmigo a lo largo de los muchos años que ha durado este trabajo. Siempre han tenido más confianza que yo mismo en que acabaría y acabaría bien.

También debo agradecer la ayuda recibida del Dr. Francesc Lloret, mi tutor en el programa de doctorado en el Departamento de Química Inorgánica.

Agradezco su ayuda y consejos a lo largo de estos años a los profesores Marek Kojdecki, Guillermo Ramis, Ernesto Simó, José María Amigo y Mercedes Reventós.

Y por supuesto a todos los compañeros en el departamento de Geología, a los que he visto preparar y leer sus tesis mientras yo seguía en el camino: Javier Serrano, Ángel López, Mar Urquiola, Pablo Pardo, José Vicente Clausell, Said Ratbi... Gracias a todos por los momentos que compartieron conmigo.



# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN GENERAL	11
1.1. Porcelana	11
1.1.1. Porcelanas	11
1.1.2. Procesos térmicos	29
1.1.3. Procesos industriales	35
1.2. Mullita	37
1.2.1. Composición y estructura	38
1.2.2. Procesos de mullitización	53
1.2.3. Crecimiento cristalino de mullita	64
1.2.4. Estudio del tamaño de “cristalito”	68
2. METODOLOGÍA	71
2.1. Materiales empleados	71
2.1.1. Caolines	71
2.1.2. Cuarzo	76
2.1.3. Fundentes	79
2.2. Experimental	84
2.2.1. Fórmulas de porcelanas triaxiales	84
2.2.2. Procesado industrial de porcelanas	88
2.3. Instrumentación y técnicas experimentales	91
2.3.1. Difracción de rayos X de polvo	91
2.3.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)	93
2.3.3. Microscopía electrónica	95
2.3.4. Determinación de la distribución de tamaños de partícula	96

2.3.5. Procesado cerámico	97
2.4. Análisis microestructural	99
2.4.1. Concepto de microestructura en DRX	99
2.4.2. Descripción de los perfiles experimentales de DRX	108
2.4.3. Tratamientos previos de los perfiles de difracción	119
2.4.4. Métodos de análisis microestructural	124
2.4.5. Microscopía	159
3. RESULTADOS	163
3.1. Análisis de tamaño de cristalito	163
3.1.1. Perfiles de DRX obtenidos	163
3.1.2. Warren-Averbach	165
3.1.3. Voigt	176
3.1.4. Kojdecki	191
3.2. Análisis de tamaño de grano mediante microscopía	203
3.3. Evolución de los granos de cuarzo	211
4. CONCLUSIONES FINALES	214
5. BIBLIOGRAFÍA	219
6. ANEXOS	239
6.1. Descripción del programa AWPX	239
6.2. Gráficos de resultados obtenidos por el método W-A	247
6.3. Distribución de tamaños de cristalito para la Dirección 110 obtenida por el método de W-A	251
6.4. Tablas de cálculo del método de la función de Voigt	256
6.5. Tablas de resultados del programa AWPX2	258

*“Cuando el buen Musulmán busca una excusa para viajar y ver el mundo, hace su equipaje y se dirige a la Piedra Negra de la Kaaba en la Meca. Este objeto de referencia es, según algunos geólogos, un meteorito, dotado por tanto de unas cualidades especiales que nosotros los humanos atribuimos, como algo natural, a una piedra venida del cielo. ¿A qué mineral o roca podría un buen ceramista dirigirse bajo circunstancias similares? A la mullita, por supuesto. En la fabricación de los productos cerámicos, arcillas y otros materiales que contienen alúmina y sílice se someten a unas temperaturas en las que sílice y alúmina se combinan para producir mullita cristalina. Es el silicato por excelencia de los ceramistas”.*

Sosman, R.B. (1956). A pilgrimage to Mull. Amer. Ceram. Soc. Bull. **35**. 130-131.



# 1 INTRODUCCIÓN GENERAL

## 1.1 *Porcelana.*

### 1.1.1 Porcelanas.

No es difícil encontrar definiciones de lo que es la porcelana tanto en la literatura científica como en textos más próximos al mundo industrial. Intentando resumir las principales cualidades que identifican este material, lo definiremos como un producto cerámico totalmente vitrificado, con una porosidad abierta menor del 0.5%, blanco o artificialmente coloreado, translúcido excepto si el grosor de la pieza es elevado y resonante (Singer y Singer, 1963; Norton, 1978; Kingery, 1976).

Históricamente, la cerámica ha avanzado más como arte que como ciencia y, aun hoy, muchos artículos cerámicos se fabrican con los métodos de hace cientos de años. Solo en los últimos cincuenta años la ciencia y la industria cerámica han tenido una integración decidida. La necesidad de desarrollar materiales cerámicos con propiedades especiales para usos en electrónica, nuevas energías o en tecnología aeroespacial ha obligado a la aplicación del conocimiento científico a los procesos cerámicos. Esta evolución general es totalmente aplicable a la porcelana y su industria.

Se sabe muy poco de los comienzos de la producción cerámica, inicialmente ligada a la alfarería y que surge de forma simultánea en varias civilizaciones. Así se encuentran restos

arqueológicos de cerámica en Egipto, Asia Menor, Creta, Grecia e incluso, algo menos desarrollados, en la América Precolombina.

Ya en el siglo XV aparece el gres en los Países Bajos y se introduce en Inglaterra, donde se refina con el uso de arcillas más blancas. Pero, sin duda, es la aparición de la porcelana en China, desarrollada a lo largo de varios siglos, el hito fundamental en la historia de la cerámica. Este material llega a Europa en tiempos de Marco Polo, pero solo entrado el siglo XVIII es cuando se consigue fabricar en el viejo continente. Se extiende entonces la fórmula y aparecen fábricas casi siempre ligadas a las casa reales de la época. Algunas como Sevres, Copenhagen, Wedgwood o Meissen, perdurarán hasta nuestros días (Dinsdale, 1986).

La porcelana es uno de los materiales cerámicos más complejos en casi todos los aspectos de su producción, comenzando con la elección de los materiales de partida y su procesado, continuando con el conformado de las piezas por los diversos métodos desarrollados que comprenden el uso de medios fluidos o en estado más o menos plástico, y terminando con el tratamiento térmico y el desarrollo de las fases finales. En este último proceso, en el que con el aporte necesario de energía aparecen las fases minerales que formarán definitivamente la porcelana, nos enfrentamos con la dificultad de las limitaciones cinéticas a las reacciones químicas que tienen lugar y la complejidad de la microestructura de las fases desarrolladas. La mayoría de los procesos químicos que ocurren en el desarrollo de las fases de la porcelana están gobernados por sus cinéticas de reacción y no llegan a alcanzar el equilibrio termodinámico (Carty y Senapati,

1998). Ya en 1907 Mellor escribió una de las frases más citadas a lo largo de la historia de la investigación cerámica:

*“La reacción entre diferentes constituyentes de la pasta, durante la cocción, se detiene antes de que el sistema alcance el estado de equilibrio. La química de la cerámica es, en gran parte, una química de reacciones incompletas y se han realizado muchas deducciones erróneas por no haber tenido en cuenta esta situación. De este modo, dos pastas pueden tener la misma composición química y, en cambio, comportarse de manera muy distinta en la cocción, debido a que la velocidad de reacción, en condiciones semejantes, es distinta cuando las pastas se obtienen por mezcla de materiales diferentes o con los mismos materiales en distinto tamaño de grano”* (Mellor, 1907).

Estos elementos componen la complicada situación a la que se enfrenta cualquier estudio científico que tome la porcelana como objetivo. El hecho de que los productos de cocción dependan no solo de la composición química de partida y el propio proceso, sino que también estarán decididamente influenciados por la composición de cada materia prima, su estructura cristalina y su distribución de tamaño de partículas, así como de las posibles impurezas que puedan acompañar a cada material, complica notablemente la posibilidad de predecir la composición y proceso óptimos para obtener el producto final requerido.

#### **1.1.1.1 Porcelanas industriales.**

Industrialmente la porcelana se puede incluir en el grupo general de la cerámica fina, junto a loza y gres, productos ambos de

menor temperatura de cocción y mayor porosidad. En la tabla 1.1 se muestra de forma resumida una clasificación general de los productos de cerámica fina con ejemplos de usos habituales (Dinsdale, 1986).

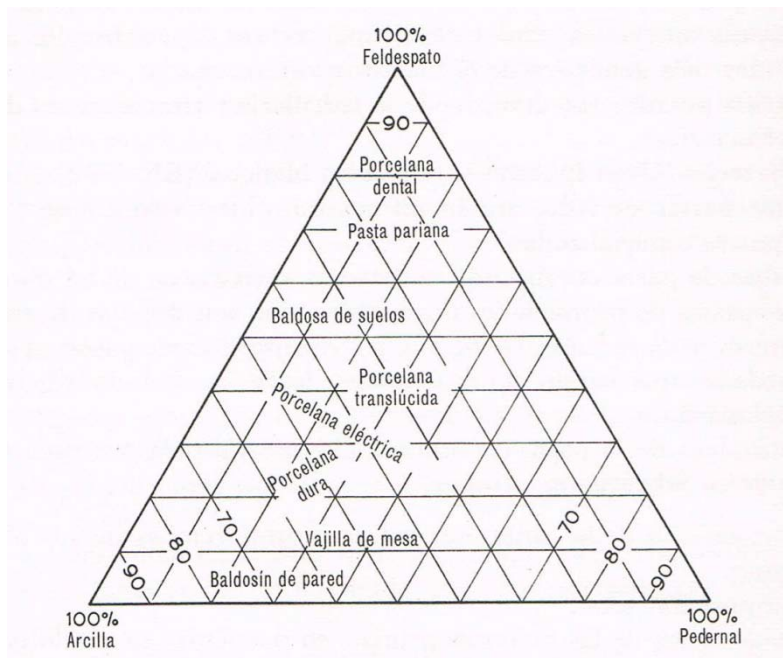
Producto	Naturaleza	Usos
Loza	Artículos vidriados o no, de porosidad media o alta (5 - 20%)	Artículos de mesa, de cocina, artísticos, baldosas.
Gres	Cerámica vidriada o no, de baja porosidad (0 - 5%)	Tuberías, baldosas, artículos de mesa, de cocina, artísticos, de uso en química
Porcelana	Generalmente vidriada de porosidad baja o nula (0 - 1%)	Artículos de mesa, de cocina, sanitarios, artísticos, aisladores eléctricos, núcleos de bujías, imanes permanentes, piezas dentales, piezas técnicas.

*Tabla 1.1. Tipos y productos de cerámica fina.*

#### **1.1.1.2 Materias primas.**

Debido a su composición con tres tipos fundamentales de materiales de partida (arcilla, feldespato y cuarzo), las porcelanas, junto con otros productos cerámicos industriales se han venido a denominar triaxiales. En la figura 1.1. puede verse una distribución de los tipos de productos cerámicos tradicionales en un diagrama triaxial (Singer y Singer, 1963).





*Figura 1.1. Diagrama triaxial mostrando las zonas de composición de productos cerámicos industriales tradicionales.*

Evidentemente esta representación de la composición resulta una descripción excesivamente simplificada para cualquier producto industrial, siendo habitual la sustitución de alguno de estos materiales y la adición de otros para obtener características técnicas acordes al producto comercial que se quiere obtener. Así se sustituye cuarzo por alúmina para aumentar la resistencia mecánica del producto cocido y el feldespato se sustituye por nefelina sienita para obtener una menor temperatura de vitrificación. Pueden verse las materias primas principales en la tabla 1.2 y algunas secundarias en la tabla 1.3. (Carty y Senapati, 1998).

Material	Composición	Impurezas comunes
Arcilla tipo "Ball clay caolínica"	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Caolín (China clay)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$
Feldespatosódico	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{SiO}_2$
Feldespato potásico	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{SiO}_2$
Sienita nefelínica	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{SiO}_2$
Alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$

*Tabla 1.2. Materias primas principales empleadas en la fabricación industrial de productos de porcelana.*

Material	Composición	Impurezas comunes
Bentonita	$(\text{M}^{2+})(\text{M}^{3+})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	
Fritas	Según tipo y fabricante	
Petalita	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$
Ceniza de huesos	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	
Talco	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Anfíboles, Serpentinás, $\text{CaO}$
Creta	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$
Circón	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	

*Tabla 1.3. Materias primas secundarias empleadas en la fabricación industrial de productos de porcelana.*

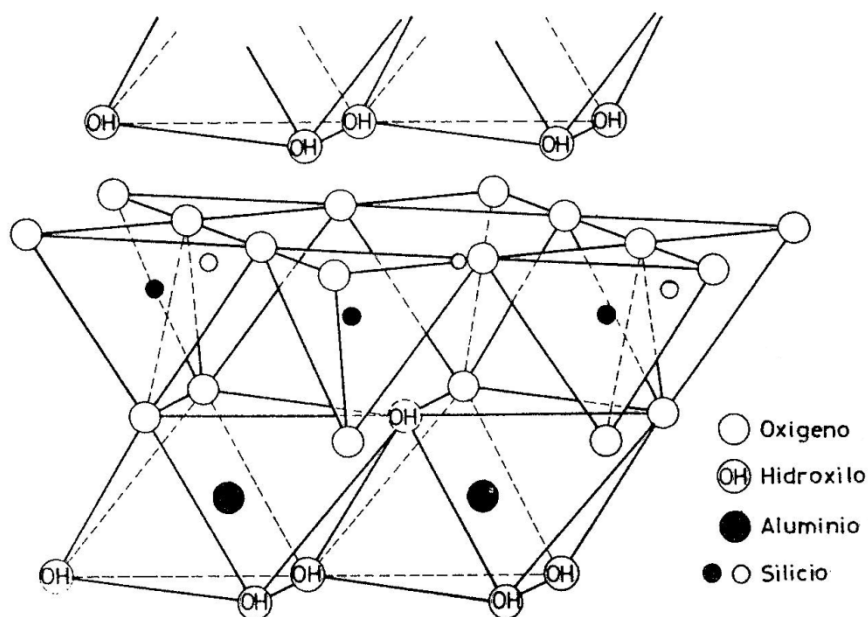
Otra importante materia prima, aunque no se tiene en cuenta habitualmente en la formulación de los productos acabados, es el agua de proceso. Es común el uso de agua procedente de una red de distribución para el consumo o de un abastecimiento propio como

pozos o captaciones en superficie que habitualmente contienen una gran variedad de cationes disueltos, destacando:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . Debido a las fluctuaciones estacionales que se producen tanto en las redes de distribución de agua, incluso en las mejor controladas, como en los abastecimientos propios, las concentraciones de los cationes citados pueden sufrir también variaciones que pueden producir importantes cambios en las condiciones reológicas y las propiedades plásticas de las pastas de porcelana. Esta situación es mejorable con un tratamiento de descalcificación o desmineralización del agua de entrada, con el consiguiente encarecimiento del proceso.

### **Arcillas**

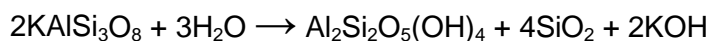
En la industria cerámica en general y en la producción de porcelana en particular, por materiales arcillosos se entienden aquellos que proporcionan plasticidad y resistencia en crudo (antes de cocción) en las etapas de conformación de las piezas. Además son los principales contribuyentes del color final del producto cocido.

El mineral más común en las arcillas empleadas en la fabricación de porcelanas es la caolinita, un filosilicato compuesto de láminas de fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Cada lámina a su vez consta de una capa tetraédrica de  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  y de una capa octaédrica de tipo gibbsita  $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_3(\text{OH})_3]$ , con dos OH basales sustituidos por O apicales de las capas tetraédricas (figura 1.2) (Grim, 1968).



*Figura 1.2. Esquema de la distribución atómica de la estructura de la caolinita.*

Los minerales del grupo de la caolinita provienen frecuentemente de procesos geológicos de alteración meteórica o hidrotermal, afectando por ejemplo a feldespato potásico según la reacción:



El caolín es una materia prima formada fundamentalmente por filosilicatos del grupo de las caolinita que se presenta principalmente en yacimientos sedimentarios de arenas caoliníferas aunque también los hay derivados de alteración de rocas ígneas o metamórficas (Galán y Espinosa de los Monteros, 1974).

Industrialmente se consideran conjuntamente caolines y las denominadas arcillas de cocción blanca. Se agrupan bajo esta denominación arcillas con un contenido en hierro menor del 3% y un alto contenido en caolinita, si bien, por lo general, presentan también elevadas cantidades de otras arcillas (illitas y montmorillonitas normalmente), así como impurezas de otro tipo (cuarzo, micas, piritas, yeso y marcasitas).

Según las características físicas, químicas, mineralógicas o genéticas, reciben nombres específicos diversos con una nomenclatura heredada del Reino Unido: China-clay, Ball-clay, Fire-clay, Flint-clay, etc.

Las denominadas “ball-clay” son arcillas muy plásticas, fácilmente dispersables en agua y que presentan una aceptable blancura en cocido. Mineralógicamente están constituidas fundamentalmente por caolinita desordenada de tamaño de grano muy fino y escasas cantidades de montmorillonitas (~5%) e illitas (~10%). Su utilidad fundamental deriva de su elevada plasticidad y resistencia en crudo, empleándose extensivamente en la fabricación de soportes y engobes en la industria del pavimento, así como en la fabricación de lozas y porcelanas. En España los yacimientos fundamentales se encuentran en la provincia de Teruel.

Las “fire-clay” son arcillas con alta refractariedad, pudiendo soportar hasta 1500°C que llegan a ser plásticas por molienda. Se componen de caolinita con una estructura cristalina ordenada, illita y cuarzo fundamentalmente, pudiendo estar acompañados en diversa medida de montmorillonita, haloisita, gibsita, diásporo y cloritas. Suelen presentar poca blancura en cocido. No se emplean demasiado en la industria cerámica y si en la fabricación de

cementos. Los yacimientos principales en España se encuentran en la zona de la Cañada de Verich (Teruel).

Las “flint-clay” son arcillas duras y de poca plasticidad, constituidas por caolinita muy bien cristalizada y que presenta tamaños de partícula muy pequeños. Suele contener cuarzo e illita como minerales secundarios. Su utilización fundamental en cerámica es la fabricación de refractarios y chamotas. Los yacimientos principales se encuentran en la Sierra del Pedroso (Asturias).

Las arcillas refractarias de cocción blanca o “ball clays” se utilizan en diversos sectores cerámicos, de los cuales los más importantes son los soportes de baldosas de pasta blanca, si bien también se utilizan en la fabricación de esmaltes, engobes y pastas para loza y porcelana.

Las arcillas de cocción blanca que se emplean en España son principalmente nacionales aunque alrededor de un tercio es importado de Reino Unido, Alemania, Francia y Ucrania.

Según el informe Panorama Minero de 2012 publicado por el IGME (Marchán y Regueiro, 2012), el consumo total de caolines en España alcanza 364.000 t/año. La producción española de caolín en 2012 ascendió a alrededor de 340.000 t. No existen datos oficiales de arcillas de cocción blanca porque la Estadística Minera no separa esos datos de los correspondientes a las arcillas rojas.

Los mayores productores mundiales de caolín son Estados Unidos, Alemania y China, con una producción total en 2012 de 9.000.000 t.

### **Fundentes**

Al hablar de fundentes en la industria cerámica tradicional es inevitable su identificación con los feldespatos, hasta el punto de que se llegan a emplear los términos como sinónimos. Este grupo de materiales tiene como función la formación de fase vítrea en la que tendrán lugar el resto de transformaciones físico-químicas que darán lugar al producto cerámico final. La elección de los fundentes determinará en gran medida la temperatura de formación de la fase vítrea.

Históricamente los feldespatos potásicos (ortoclasa y microclina) han sido los de mayor uso en la fabricación de porcelanas. Raramente se presentan puros, conteniendo en mayor o menor medida albita (feldespato sódico) y anortita (feldespato cálcico).

La sienita nefelínica se utiliza con frecuencia sustituyendo a los feldespatos para reducir la temperatura de cocción. Mineralógicamente se compone de nefelina, albita y microclina y presenta una relación alcalinos/sílice (4:9) mayor que la de los feldespatos (1:6).

Los principales productores mundiales de feldespato son Canadá, Noruega y Rusia, con una producción total aproximada de 2.000.000 Tm/año.

En España se encuentran explotaciones mineras de tres diferentes tipos de feldespatos según su composición: potásicos, sódicos y mixtos, según refleja la tabla 1.3. Los potásicos (K Feld) con contenidos en  $K_2O > 9\%$ , representan el 55% de la producción nacional y su destino es la industria del vidrio, los esmaltes y las fritas cerámicas. En los feldespatos sódicos se diferencian los

albíticos (Na Feld) y los cuarzo-albíticos (Q+Na Feld) y su aplicación principal es la industria cerámica de pastas blancas. Por último, los feldespatos mixtos (K+Na Feld) representan el 9,6% de la producción total y su utilización se enfoca en la industria cerámica en general.

Las reservas económicas demostradas de feldespato en España son del orden de 40 Mt, de las cuales 2,5 Mt son de feldespatos sódicos y 37,5 Mt de feldespatos potásicos. Los recursos nacionales de feldespatos de todo tipo podrían evaluarse en 600 Mt. No existen datos sobre los recursos disponibles de arenas feldespáticas, pero es posible que España disponga de los mayores recursos del mundo (Marchán y Regueiro, 2012).

POTÁSICOS $\left(\frac{K}{Na} > 3\right)$	SÓDICOS $\left(\frac{K}{Na} < \frac{1}{3}\right)$		MIXTOS $\left(3 > \frac{K}{Na} > \frac{1}{3}\right)$	OTROS
K Feld	Na Feld	Q+Na Feld	K+Na Feld	Li Feld
K <sub>2</sub> O ≥ 9%	SiO <sub>2</sub> ≥ 68% Na <sub>2</sub> O > 7%	SiO <sub>2</sub> > 71% Na <sub>2</sub> O ≥ 7%	K <sub>2</sub> O = 4-6.5 K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 1-2	
Vidrio Cerámica: Fritas y esmaltes	Pastas cerámicas blancas		Cerámica: Pasta blanca y porcelana fina	Cerámica
	Pavimentos y revestimientos	Porcelana sanitaria		Aditivos

*Tabla 1.3. Tipos de feldespatos comercializados en España (Marchán y Regueiro, 2012).*

La petalita es un aluminosilicato de fórmula general  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ . Su contenido teórico en litio es de un 4.88% en peso de  $\text{Li}_2\text{O}$  aunque en los productos mineros actuales suele presentar entre 3.0 y 4.7%. Se usa habitualmente en cerámica en la composición de vidriados y esmaltes como formador de vidrio y para disminuir el coeficiente de dilatación térmica. En la formulación de cerámicas triaxiales se emplea sustituyendo parte de la cantidad total



de feldespato potásico/sódico, con dos objetivos: como fundente y como carga para disminuir el coeficiente de dilatación térmica.

### **Cargas cerámicas**

Proporcionan la necesaria resistencia mecánica durante la formación de la pieza y en los procesos de secado. En la cocción reducen también la deformación piroplástica.

Cuarzo y Flint-clay, son los materiales más usados como cargas en la fabricación de porcelanas y son esenciales en la evolución microestructural debido a la disolución de sílice en el vidrio feldespático. El tamaño de grano del cuarzo empleado es importante en la formación de la pieza cerámica. Sin embargo, el cuarzo no disuelto es también responsable de defectos de fabricación debido a fracturas mecánicas inducidas por la inversión de cuarzo  $\beta$  a  $\alpha$  durante el enfriamiento. Para evitar este problema y mantener las cualidades mecánicas de la pieza cruda a veces se emplea alúmina calcinada en lugar de cuarzo. La relación de disolución de la alúmina frente al cuarzo es extremadamente inferior debido a su limitada solubilidad en el vidrio feldespático. El mayor inconveniente para su uso industrial es su elevado precio en comparación con el del cuarzo

Fundentes y cargas se denominan en conjunto materiales no plásticos, o desgrasantes, debido a que no tienen plasticidad por sí mismos. Por otro lado su mayor tamaño de partícula frente a los materiales arcillosos proporciona soporte mecánico a las piezas formadas. También reducen la viscosidad de las barbotinas y permiten utilizar menos cantidad de agua en su preparación, probablemente por la reducción de la superficie específica total de

los sólidos en la suspensión. Por último permiten un mayor empaquetamiento de los materiales en la pieza conformada, incrementado la resistencia en crudo y disminuyendo la contracción de secado.

### 1.1.1.3 Fases constituyentes de la porcelana tradicional: Vidrio, cuarzo, mullita.

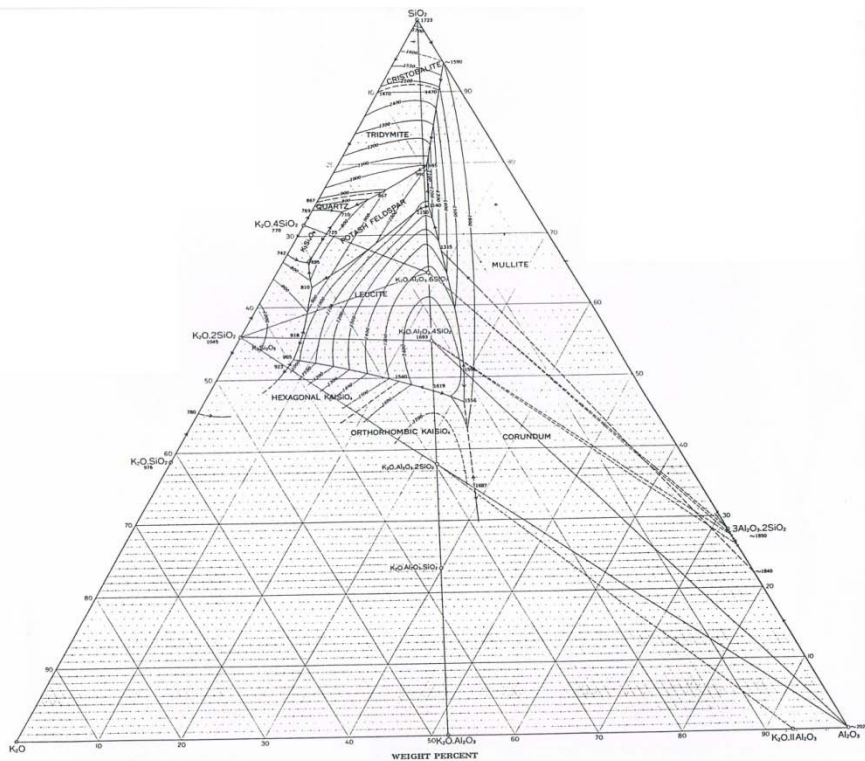


Figura 1.3. Diagrama de fases  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  (Sílice-Alúmina-Potasa)(Espinosa de los Monteros y col. 1973).

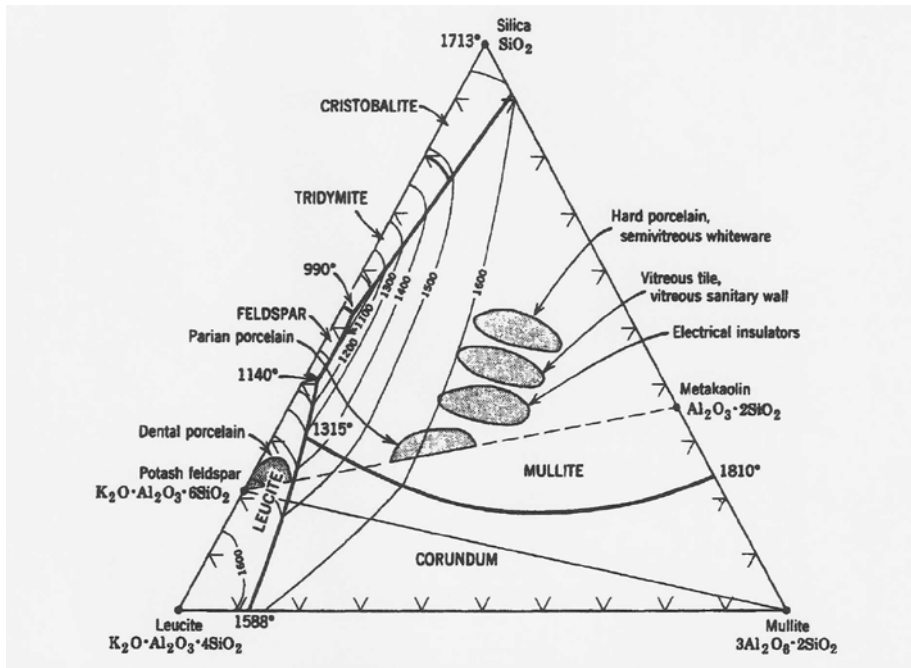


Figura 1.4. Diagrama de fases del subsistema  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (Sílice- Leucita-Mullita), mostrando las áreas de composición de distintos tipos de porcelana (Carty y Senapati, 1998).

No solo es importante conocer la temperatura a la que comienzan los procesos de fusión, mucho más importante es saber el intervalo de fusión que va desde la aparición del primer líquido hasta la fusión total. Industrialmente, el margen de cocción de una composición dada se establece como el intervalo de temperaturas que va desde la vitrificación de la pieza, determinada cuando la capacidad de absorción de agua es menor del 0.1% en peso, y el comienzo del reblandecimiento o distorsión. El reblandecimiento implica la formación de una cantidad mínima de líquido.

En el diagrama de fases  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (Sílice-Alúmina-Potasa), puede observarse como, para composiciones que estén en el rango de las porcelanas triaxiales, al subir la temperatura por encima de  $985^\circ\text{C}$ , desaparece completamente el feldespato potásico y aparece un líquido que seguirá creciendo a costa de la desaparición de sílice, hasta su total desaparición. Entonces solo quedaría mullita en equilibrio con el líquido.

Composiciones que se encuentran en el mismo triángulo de compatibilidad o incluso en el mismo campo primario, presentan comportamientos en la cocción muy distintos tanto por la diferente aparición de líquido como por las fases cristalinas que acompañan a este.

Otra forma de observar la evolución de las fases con la temperatura se muestra en la figura 1.5, en la que se representa el porcentaje de cada fase presente en el equilibrio en función de la temperatura, para una composición inicial habitual para una porcelana triaxial.

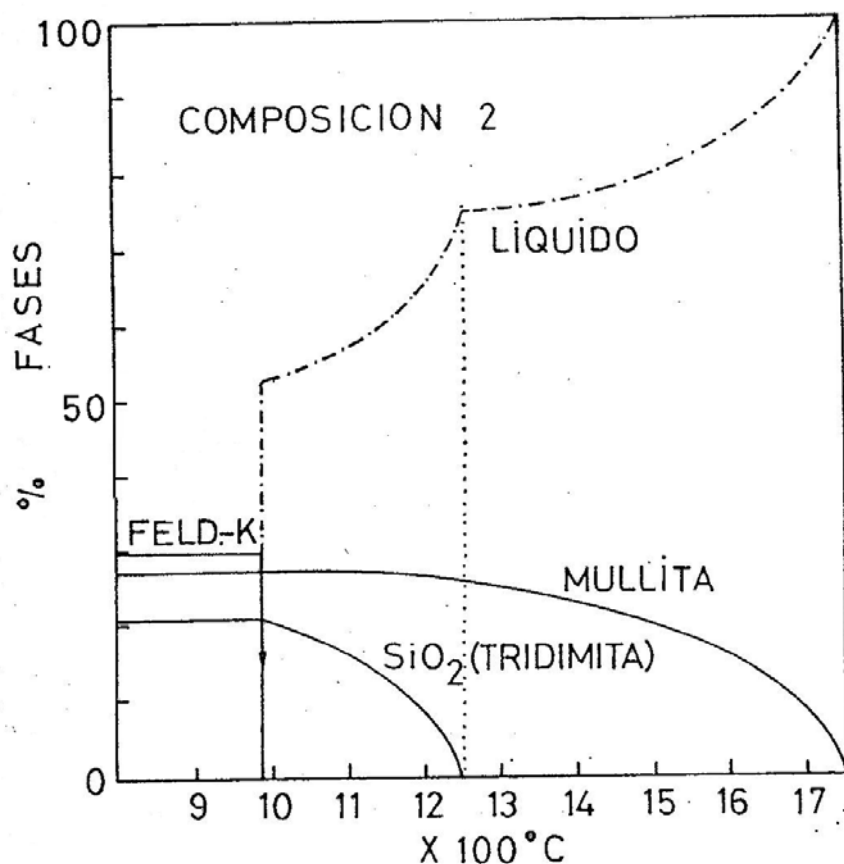


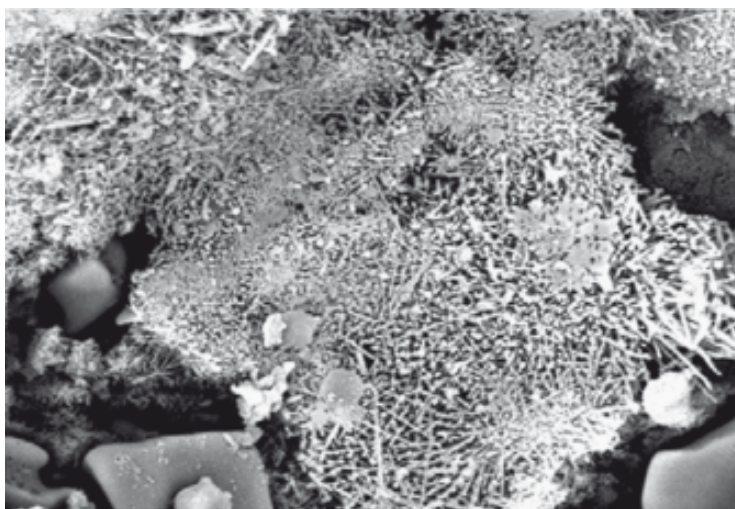
Figura 1.5. Variación de las fases cristalinas y líquida de una composición de porcelana triaxial en función de la temperatura (Espinosa de los Monteros y col. 1973)

Por debajo de 980°C no existe líquido y la pasta estaría compuesta por cuarzo, feldespato y mullita. Al elevar la temperatura empieza a fundir el feldespato potásico, con la subsiguiente formación de fase líquida. A medida que se incrementa la temperatura se inician los procesos de fusión de la sílice y la mullita, si bien la primera lo hace a velocidad elevada hasta su total desaparición y la mullita lo hace al principio mucho más lentamente. A partir de la

disolución total de la sílice la mullita acelera su fusión incrementando la proporción de líquido en la misma medida.

Es habitual que una pasta de porcelana triaxial cocida, con una composición situada dentro del campo primario de la mullita, contenga porcentajes de fases que no concuerdan con los valores teóricos del diagrama de fases, existiendo normalmente un exceso de cuarzo sin disolverse al no haberse alcanzado condiciones de equilibrio en la cocción.

En la figura 1.6 puede verse una imagen de microscopio electrónico de una porcelana triaxial sometida a un proceso de fabricación habitual y cocida a 1300 °C. Pueden apreciarse los cristales aciculares de mullita y cristales de cuarzo que no han sido disueltos. Esta imagen es perfectamente representativa de la microestructura resultante en el proceso de fabricación de cerámicas triaxiales de tipo porcelana.



*Figura 1.6. Imagen MEB de una porcelana triaxial cocida a 1300 °C.  
Tomada de Martín-Márquez y col (2009).*

La presencia de una fase fundida importante en el proceso de cocción de la porcelana complica el estudio de los procesos que tienen lugar ya que facilita la movilidad atómica y los mecanismos de nucleación y crecimiento cristalino. Por ello estudio de la cristalización de la mullita en una porcelana en lugar de la transformación directa de algún precursor (como la caolinta, por ejemplo), se complica notablemente por la presencia de una importante fase fundida.

### **1.1.2 Procesos térmicos.**

Temperatura, tiempo y atmósfera en el horno afectan a las reacciones químicas que ocurren en la masa de porcelana, así como al desarrollo microestructural de las fases existentes o en crecimiento. Por tanto tendrán a su vez influencia en las propiedades de la porcelana final cocida.

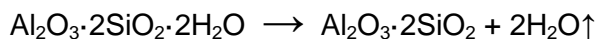
Los procesos de cocción rápida han ido ganando popularidad en la industria debido a la reducción de costos asociada al eficiente uso de la energía. Pero el uso adecuado de ciclos de cocción rápidos requiere el conocimiento de las reacciones químicas y el desarrollo microestructural de fases que ocurren durante el proceso.

La densificación de la porcelana ocurre mediante un mecanismo de sinterización en presencia de fase líquida. Según aumenta la temperatura la porosidad disminuye y la distribución de tamaño de poro se desplaza a valores más altos, debido a la desaparición de los poros más pequeños. A temperaturas todavía mayores, la proporción de fase líquida aumenta mientras la viscosidad disminuye, facilitando así la eliminación de poros. En este

proceso la red porosa intercomunicada inicial pierde conectividad con el avance de la sinterización y comienza a formarse la porosidad cerrada. Por encima de la temperatura de máxima densificación, la viscosidad efectiva disminuye hasta valores que provocan que la pieza se hace deformable, mientras la presión de los gases ocluidos aumenta hasta exceder la presión capilar, provocando su expansión, llegando incluso a la superficie externa (Budworth, 1970).

La secuencia de reacciones químicas que ocurren durante la cocción de productos de cerámicos en general depende, evidentemente, de los materiales de partida, pero en un sistema de porcelana triaxial típico las reacciones básicas, obviando las concernientes a materiales no significativos en el resultado final (como el agua o trazas de materia orgánica proveniente del material arcilloso), se puede esquematizar como sigue:

1. La estructura cristalina de la caolinita contiene grupos hidroxilo, cuya pérdida (deshidroxilación) para dar metacaolín, sucede entre 500 y 600°C, según la reacción.



Esto se observa en ensayos habituales en la industria como Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Térmico Gravimétrico (ATG). Pueden verse curvas de ATD-TG de caolinita en la figura 1.7.



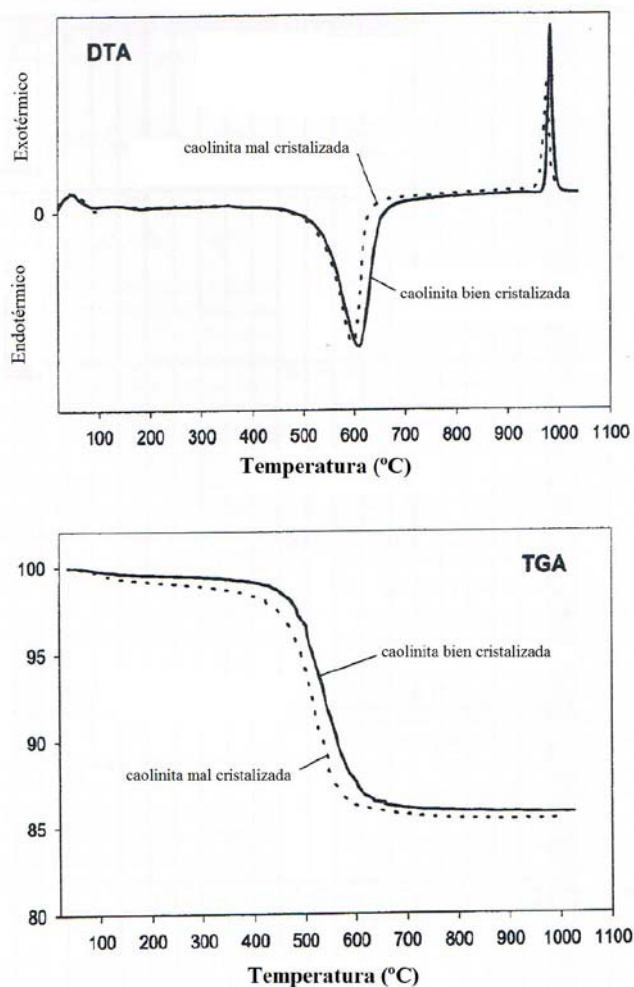
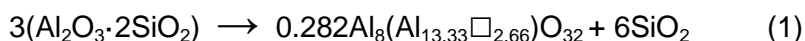


Figura 1.7. Diagramas ATD y ATG para caolinitas bien y mal cristalizadas (Carty y Senapati, 1998).

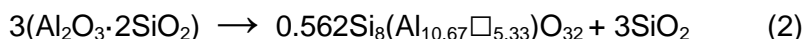
Esta información es fundamental para el diseño de ciclos rápidos de cocción. La cinética de la deshidroxilación, que se supone de primer orden, resulta directamente proporcional a la superficie específica del caolín. Además, la deshidroxilación

es un proceso endotérmico que se acompaña de la reordenación de la coordinación octaédrica del aluminio existente en la caolinita a coordinación tetraédrica en la metacaolinita.

2. La inversión del cuarzo  $\alpha$  a  $\beta$  sucede a 573°C. A causa de la flexibilidad relativamente grande del empaquetamiento de partículas, esta modificación estructural que tiene asociado un cambio dimensional observable, tiene escasas consecuencias durante el ciclo de calentamiento. No así en durante el enfriamiento, proceso en el que puede ocasionar defectos importantes en las piezas cerámicas.
3. Entre 700 y 1000 °C se forma Sanidina, feldespato potásico de alta temperatura. La temperatura a la que aparece depende de la relación sodio/potasio.
4. La metacaolinita se transforma en una estructura tipo espinela con formación de sílice amorfa sobre 950-1000°C, según la reacción:



o bien:

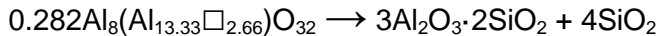


donde  $\square$  representa un hueco. Los productos de reacción predichos son una  $\alpha$ -alúmina (1) y un aluminosilicato con estructura de espinela (2). El óxido de silicio que se produce es amorfo. La estructura real de la espinela producida es todavía un asunto controvertido, existiendo en la literatura actual datos contradictorios sobre la existencia de ambas fases. Incluso la función exacta que puede realizar la fase

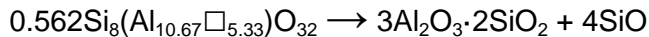
espinela en la secuencia de reacción y en el desarrollo microestructural asociado, no ha sido claramente establecida todavía (Sonuparlak y col. 1987).

5. El óxido de silicio amorfo liberado en la descomposición de la metacaolinita posiblemente facilite la formación de un fundido eutéctico a 990°C (Schuller, 1964 y 1984). Otros autores indican la posibilidad de la sílice se transforme directamente en cristobalita a 1050°C (Lundin, 1964), pero la ausencia de cristobalita en las porcelanas industriales actuales, en general, confirmaría la primera hipótesis como más probable.
6. Según se muestra en la figura 1.4, aparece un fundido eutéctico de feldespato potásico y sílice sobre 990°C. La temperatura exacta depende de la composición del feldespato, siendo 1050°C si el feldespato es sódico. La menor temperatura de aparición del líquido en el caso del feldespato potásico permite reducir la temperatura de cocción en los procesos industriales. Por otro lado la presencia de albita en el feldespato potásico puede hacer descender la temperatura del eutéctico hasta 60°C (Levin y col. 1969). Según asciende la temperatura, la porosidad se elimina por sinterización en presencia de fase vítrea.
7. Las formulaciones de porcelana cocidas contienen generalmente dos tipos de mullita según el camino de reacción que hayan seguido para su formación: primaria y secundaria. La fuente y temperatura exactas para la formación de estos dos tipos de mullita, continúan siendo debatidos. Sin embargo, la fase espinela es seguro que se

transforma en mullita a partir de 1075°C, siendo la reacción (Brindley y Nakahira, 1959):



o



8. Sobre 1200°C, el fundido comienza a estar saturado de Si, y comienza la transformación de cuarzo a cristobalita.
9. Por encima de 1200°C, los cristales de mullita crecen como prismas a partir de los restos de cristales de feldespato, ("feldspar relict"), según los describe Lundin (1964).
10. Según empieza a enfriarse la pieza, la deformación piroplástica y la relajación de la fase vítrea evitan el desarrollo de tensiones residuales hasta alcanzar la temperatura de transición líquida, momento en el cual empiezan a desarrollarse estas tensiones debido a que los coeficientes de dilatación del vidrio y de las fases sólidas (mullita y cuarzo fundamentalmente y, en algunas ocasiones, también alúmina y cristobalita) no coinciden.
11. A 573°C se produce la inversión del cuarzo  $\beta$  a  $\alpha$ , con la disminución de volumen del 2%, lo que puede producir suficiente tensión como para causar grietas en la matriz vítrea y los granos de cuarzo. La magnitud de las grietas dependerá del tamaño de los granos de cuarzo y de la velocidad de enfriamiento (Singer y Singer, 1971)
12. Por último se produce la inversión de cristobalita  $\beta$  a  $\alpha$  en el intervalo 225-250°C, similar a la del cuarzo pero con una

variación de tamaño todavía mayor (5%). Debido a una mayor energía de activación, los efectos de esta transformación son menos intensos que los debidos a la del cuarzo (Singer y Singer, 1963). La fase cristobalita comienza a formarse cuando la velocidad de transición de cuarzo a cristobalita es superior a la de disolución de cuarzo en la fase líquida. La transformación de cuarzo a cristobalita es una reacción en estado sólido que comienza en la superficie del grano de cuarzo. También cabe pensar en la formación de cristobalita como producto de desvitrificación de la fase vítrea cuando esta se encuentra saturada de silicio. De cualquier modo, el potencial de formación de cristobalita en productos industriales se ha minimizado con la tendencia a emplear ciclos de cocción más cortos y de menor temperatura.

### 1.1.3 Procesos industriales.

La porcelana es uno de los materiales más complejos en casi todos los aspectos de su producción industrial: desde la caracterización de las materias primas y su elección, el procesado y conformado y terminando con las limitaciones cinéticas y complejidad de la microestructura y desarrollo de fases que tienen lugar durante el tratamiento térmico que resultará en el producto final.

En un proceso industrial de fabricación cerámica no emplearemos materias primas de síntesis de composición precisa y pureza controlada. Trataremos casi en exclusiva con productos de minería sometidos a procesos de lavado y enriquecimiento variados, pero que no evitarán la presencia de impurezas propias de su origen

geológico ni modificarán la mineralogía del material. Una fórmula industrial de porcelana no quedará, en ningún caso, determinada por las cantidades de caolín, cuarzo y feldespato. La procedencia de cada uno de ellos así como los tratamientos a los que hayan sido sometidos para obtener mayor riqueza o determinada distribución de tamaño de partícula son datos sin los que una fórmula de porcelana no tiene validez.

En la industria cerámica es habitual caracterizar las materias primas con datos sobre superficie específica, distribución de tamaño de grano, química, mineralogía, y datos sobre su comportamiento antes de la cocción (plasticidad, reología, desfloculación...), durante la cocción (coeficiente de dilatación, ATD-TG...) y posteriormente a la cocción (resistencia mecánica, blancura, traslucidez, contracción, porosidad...). Y después de todo esto siguen apareciendo errores y defectos en el proceso industrial que causan bajas y pérdida de calidad del producto. Recordemos que muchas de las reacciones que ocurren en la formación de porcelana son procesos que están controlados cinéticamente y que no alcanzan el equilibrio termodinámico, por lo que se hace más difícil todavía predecir el resultado final.

Se hace por todo esto evidente que son necesarias más y mejores herramientas que permitan predecir, de una manera precisa, el comportamiento de los productos cerámicos a lo largo del proceso industrial.

A las importantes variables que incorpora la elección de las materias primas hay que sumar las del propio proceso de fabricación. Los tipos de molienda, los métodos de conformación de pieza, los desfloculantes añadidos y el comportamiento reológico de la mezcla,

los procesos de secado y por último, el ciclo de cocción a que se somete la pieza para la creación de la porcelana, va a incorporar nuevas e importantes incertidumbres al proceso industrial. Tan importantes que cualquiera de estas variables de proceso puede modificar las propiedades del producto de forma lo suficientemente importante como para comprometer la viabilidad de una determinada fórmula. Se intuye que el proceso que puede tener más importancia en el uso industrial es la cocción, donde el ciclo de calentamiento (velocidad de calentamiento, tiempo de mantenimiento y velocidad de enfriamiento) y la temperatura máxima de proceso, determinarán los cambios físico-químicos que producen las diferentes fases que componen la porcelana.

## **1.2 Mullita.**

Ya en 1954 el profesor Robert B. Sosman (Rutgers University, New Jersey, USA), reconocida autoridad en cerámica, apuntó que la mullita era “*el silicato de la cerámica por excelencia*”. En nuestros días, con todo el conocimiento acumulado desde entonces, solo podemos confirmar aquellas palabras.

### **1.2.1 Composición y estructura.**

La mullita aparece descrita por primera vez como un mineral natural en el trabajo de Bowen y Greig (1924), quienes la encontraron en la zona de contacto de un magma caliente con sedimentos arcillosos ricos en alúmina, junto al volcán Ben More situado en la isla escocesa de Mull. Sin embargo este mineral había sido descrito mucho antes (Oschatz y Wächter, 1847; Deville y Caron, 1865; Vernadsky, 1890; Thomas, 1922), aunque estos autores la caracterizaros erróneamente como silimanita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ).

Debido a las condiciones de formación necesarias, que comprenden elevada temperatura y baja presión, la mullita aparece raramente en la naturaleza pese a ser la única fase intermedia estable del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  a presión atmosférica (figura 1.8), normalmente asociada a zonas de contacto de lavas basálticas con sedimentos ricos en alúmina. También se ha encontrado en rocas metamórficas de alta temperatura de la facies sanidina (Winkler, 1974), así como en porcelanitas formadas por el contacto de bauxitas con intrusiones de doleritas olivínicas, en vidrios silíceos producidos por el impacto de rayos sobre arenas o como drusas en rocas volcánicas y como producto de metamorfismo térmico de caolines



relacionados con la combustión de capas de carbón (Besteiro y col., 1996)

Contrariamente a su escasa presencia natural, la mullita es la fase más frecuente en los productos de cerámica tradicional, incluyendo lozas, greses, porcelanas y refractarios. Es, por tanto, en relación a los productos de uso en los que se encuentra, una de las fases sólidas con más presencia en el desarrollo de la civilización humana. Más allá de su importancia en cerámica convencional, la mullita se ha convertido en los últimos años en un material interesante para usos avanzados, debido a sus propiedades tecnológicas: baja expansión térmica, baja conductividad térmica, muy elevada resistencia a la deformación en caliente y, en general, por su buen comportamiento mecánico a altas temperaturas y resistencia a los ambiente químicos agresivos.

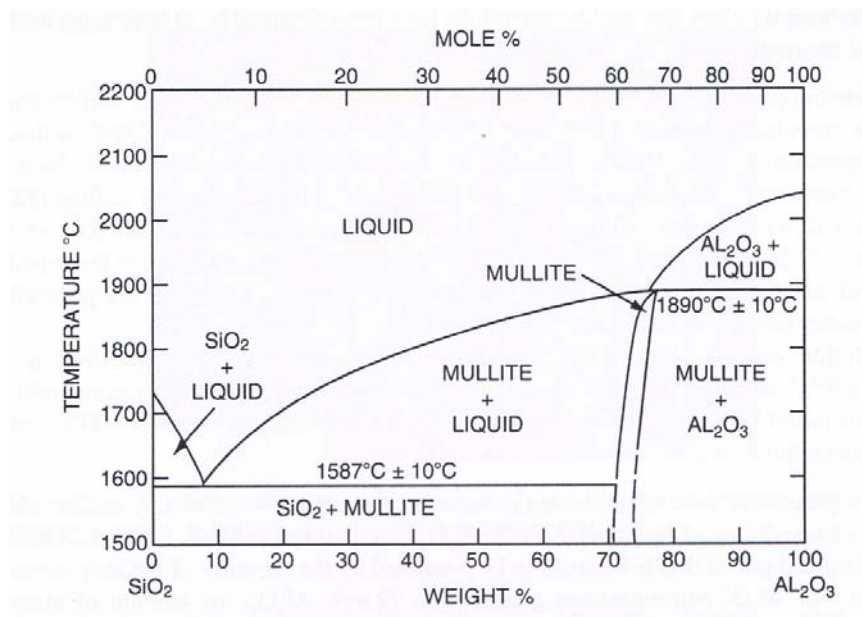


Figura 1.9. Diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (Klug, Prochazka, y Doremus, 1987)

Desde su primera mención como mineral en 1924 ha sido publicada una ingente cantidad de trabajos sobre su síntesis, propiedades físicas y químicas, cristalografía y equilibrio de fases tanto en sistemas cerámicos como en otros materiales compuestos. El afán científico por profundizar en el estudio de su cristalografía y estructura cristalina, no es solo por interés puramente cristalográfico, sino para poder comprender sus propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, responsables a su vez del uso extensivo de este material en cerámica tanto tradicional como avanzada.

La mullita es un aluminosilicato de fórmula estructural:



Siendo ( $0.18 < x < 0.88$ ), lo que corresponde a un 57 a 92 % molar de alúmina en la composición (Fischer y col. 1996).

Su composición química puede relacionarse con la constante de red  $a$ , de acuerdo a la relación lineal:

$$m = 144.5 a - 1029.5 \quad (\text{Fischer y col. 1996})$$

donde  $m$  es el porcentaje molar de alúmina ( $a$  en Å).

La unidad principal en la estructura de la mullita es la cadena de octaedros de  $\text{AlO}_6$  compartiendo aristas. La disposición topológica de estas cadenas es una característica común a todo un grupo de compuestos con distintas composiciones químicas pero que constituyen la familia de estructura tipo mullita. Las características que determinan la disposición estructural de esta familia pueden concretarse en los siguientes puntos:

1. El grupo espacial debe ser un subgrupo del  $P4/mbm$ .
2. Las cadenas de octaedros  $\text{MO}_6$  compartiendo aristas presentan una línea única simple, con todos los octaedros en el mismo lado de la cadena.

3. El eje que contiene los átomos no compartidos del octaedro debe estar dirigido hacia los vértices de los octaedros adyacentes.
4. La estructura de la cadena debe parecerse lo más posible a la métrica ortogonal de la estructura básica (aristotipo)

En la tabla 1.4 puede verse un resumen de los refinamientos que se han realizado sobre la estructura cristalina de la mullita. En general la mullita se ha descrito con dos diferentes celdas unidad: Burnham (1963) introdujo una celda unidad desplazada en  $1/2, 1/2, 0$  respecto de la propuesta por Đurovič (1962) y Sadanaga y col. (1962). Muchos de los refinamientos posteriores se basan en la descripción de Burnham, que tiene la ventaja de asimilar los parámetros de red y origen a los de la silimanita. Los parámetros de red de ambas descripciones pueden considerarse enantiomorfos, relacionados mediante un centro de inversión en  $1/4, 1/4, 0$ .

La estructura cristalina promedio puede describirse mejor si se hace en comparación con de la silimanita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , o en forma de óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) más simple estructuralmente pero con la que guarda una gran relación. En la silimanita las cadenas de octaedros  $\text{AlO}_6$  están ligadas con tetraedros  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$  alternos formando cadenas dobles de tetraedros paralelos al eje  $c$ . En la mullita estas cadenas ordenadas de tetraedros se sustituyen por una disposición desordena de tetraedros  $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ .

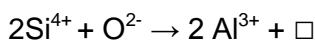
Composición	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	ω (°)	Referencia
Al <sub>4.6</sub> Si <sub>1.4</sub> O <sub>9.7</sub>	7.549(8)	7.681(8)	2.884(3)	167.23	58.5	Đurovič (1962)
Al <sub>4.8</sub> Si <sub>1.2</sub> O <sub>9.6</sub>	7.583(2)	7.681(2)	2.8854(5)	168.06	59.6	Sadanaga y col. (1962)
Al <sub>5.38</sub> Si <sub>2.44</sub> O <sub>9.70</sub>	7.584(3)	7.693(3)	2.890(1)	168.61	59.5	Burham (1963)
Al <sub>5.66</sub> Si <sub>2.16</sub> O <sub>9.70</sub>	7.584(3)	7.693(3)	2.890(1)	168.61	59.5	Burham (1963)
Al <sub>4.72</sub> Si <sub>1.32</sub> O <sub>9.66</sub>	7.566(5)	7.682(5)	2.884(2)	167.62	59.4	Đurovič (1969)
Al <sub>4.5</sub> Si <sub>1.5</sub> O <sub>9.75</sub>	7.553(1)	7.686(1)	2.8864(7)	167.56	59.0	Saalfeld y Guse (1981)
Al <sub>4.72</sub> Si <sub>1.32</sub> O <sub>9.66</sub>	7.5785(6)	7.6817(7)	2.8864(3)	168.04	59.8	Angel y Prewitt (1986)
Al <sub>4.8</sub> Si <sub>1.2</sub> O <sub>9.6</sub>	7.588(2)	7.688(2)	2.8895(6)	168.56	59.8	Angel y col. (1991)
Al <sub>4.95</sub> Si <sub>1.05</sub> O <sub>9.53</sub>	7.611(3)	7.6803(4)	2.8872(1)	168.77	60.8	Ban y Okada (1992)
Al <sub>4.98</sub> Si <sub>1.02</sub> O <sub>9.51</sub>	7.6156(6)	7.6780(6)	2.8859(2)	168.75	61.7	Ban y Okada (1992)
Al <sub>4.87</sub> Si <sub>1.13</sub> O <sub>9.57</sub>	7.5964(5)	7.6803(5)	2.8824(2)	168.17	60.5	Ban y Okada (1992)
Al <sub>4.64</sub> Si <sub>1.36</sub> O <sub>9.68</sub>	7.5640(4)	7.6923(4)	2.8806(1)	167.61	61.1	Ban y Okada (1992)
Al <sub>4.75</sub> Si <sub>1.25</sub> O <sub>9.63</sub>	7.5811(3)	7.6865(3)	2.8821(1)	167.95	60.1	Ban y Okada (1992)

Tabla 1.4. Principales refinamientos de la estructura de la mullita (Schneider y Komarneni, 2005).

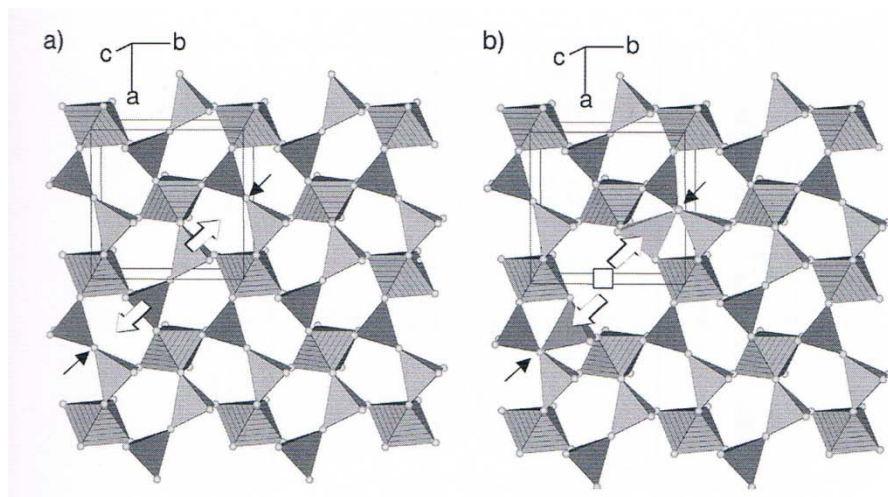
Composición	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	ω (°)	Referencia
Al <sub>4.59</sub> Si <sub>1.41</sub> O <sub>9.70</sub>	7.5539(2)	7.6909(2)	2.88391(6)	167.54	59.2	Ban y Okada (1992)
Al <sub>4.54</sub> Si <sub>1.46</sub> O <sub>9.73</sub>	7.5421(1)	7.6957(1)	2.88362(5)	167.37	59.1	Ban y Okada (1992)
Al <sub>4.52</sub> Si <sub>1.48</sub> O <sub>9.74</sub>	7.5459(2)	7.6937(2)	2.88346(7)	167.4	59.0	Ban y Okada (1992)
Al <sub>4.56</sub> Si <sub>1.44</sub> O <sub>9.72</sub>	7.5473(1)	7.6928(1)	2.88391(4)	167.44	58.9	Ban y Okada (1992)
Al <sub>4.5</sub> Si <sub>1.5</sub> O <sub>9.75</sub>	7.5433(6)	7.69176(6)	2.88402(2)	167.34	58.9	Balzar y Ledbetter (1993)
Al <sub>4.65</sub> Si <sub>1.35</sub> O <sub>9.175</sub>	7.7391(5)	7.6108(5)	2.9180(1)	171.87	64.5	Fischer y col (1994)
Al <sub>4.82</sub> Si <sub>1.18</sub> O <sub>9.59</sub>	7.5817(8)	7.6813(9)	2.8865(5)	168.10	60.0	Voll y col. (2001)
Al <sub>4.68</sub> Si <sub>1.32</sub> O <sub>9.66</sub>	7.5655(4)	7.6883(4)	2.8851(2)	167.81	59.1	Voll y col (2001)
Al <sub>4.98</sub> Si <sub>1.02</sub> O <sub>9.51</sub>	7.616(2)	7.678(2)	2.8891(4)	168.97	63.0	Johnson y col (2001)
Al <sub>5.16</sub> Si <sub>0.84</sub> O <sub>9.42</sub>	7.606(1)	7.682(1)	2.8871(4)	168.70	61.4	Johnson y col (2001)
Al <sub>4.68</sub> Si <sub>1.32</sub> O <sub>9.66</sub>	7.5454(2)	7.6956(2)	2.88398(6)	167.46	58.6	Johnson y col (2001)
Al <sub>4.66</sub> Si <sub>1.34</sub> O <sub>9.67</sub>	7.5499(3)	7.6883(3)	2.88379(9)	167.39	58.5	Johnson y col (2001)

Tabla 1.4 (siguiente). Principales refinamientos de la estructura de la mullita (Schneider y Komarneni, 2005).

Formalmente la mullita puede derivarse de la sustitución:



Esta reacción implica la eliminación de átomos de oxígeno de la estructura para generar huecos. Los oxígenos que desaparecen corresponden a posiciones ligadas a dos de los poliedros de las cadenas de tetraedros. Como consecuencia dos posiciones tetraédricas (T) se desplazan a otras (T\*) con átomos de oxígenos (O3) tricoordinados a cationes formando grupos  $\text{T}_3\text{O}$ , denominados “*triclusters*”. Este proceso puede verse esquemáticamente en la figura 1.7.



**Figura 1.7. Estructura cristalina de la mullita derivada de la silimanita.** Las proyecciones se ven paralelas al eje **c** y giradas 4° respecto a **a** y **b**. a) Enlaces de las cadenas de octaedros en la silimanita por grupos  $\text{T}_2\text{O}_7$ . Las flechas grandes indican las direcciones de migración de los átomos de tipo T. Las flechas finas señalan los átomos de oxígeno que pasan estar coordinados a tres cationes (O3). b) Estructura en la que se muestran los huecos generados en la figura a) y la pequeña dislocación sufrida por los átomos de oxígeno de tipo O3. El cuadrado indica un hueco. (Schneider y Komarneni, 2005)

La ocupación de cationes en posiciones  $T^*$  en la mullita es todavía un punto controvertido. Para mantener el balance de cargas, la eliminación de átomos de oxígeno que genera los huecos se acompaña con la sustitución de silicio por aluminio en posiciones tetraédricas. Por otro lado, la introducción de huecos en las posiciones de oxígeno provoca que los dos huecos catiónicos  $T$  migren a las posiciones adyacentes  $T^*$  para estar tricoordinados a oxígenos  $O_3$ , que son desplazados ligeramente hacia esas posiciones. De acuerdo a los trabajos de Angel y Prewitt (1986), la ocupación de huecos tetraédricos  $T^*$  por silicio es muy pequeña o incluso cero y es en esos huecos, por tanto, donde se produce la sustitución de Si por Al. El número de huecos aniónicos generado corresponde al valor de  $x$  en la fórmula (1).

La estructura de la mullita que propone Burnham (1964) describe teóricamente cualquier caso intermedio entre silimanita ( $x = 0$ ) y alúmina ( $x = 1$ ) y no encuentra razones evidentes para justificar la limitación a las composiciones de mullita  $3/2$  ( $x = 0.25$ ) y  $2/1$  ( $x = 0.4$ ) o a mezclas de cristales de ambas formulaciones. La existencia de una laguna de miscibilidad en la solución sólida entre silimanita y mullita, pese a haberse postulado varias hipótesis al respecto, sigue siendo un asunto controvertido, pero parece menos probable la hipótesis de una solubilidad completa entre ambas especies.

Si las mullitas, dentro de la variación que presentan en su composición química, son simples soluciones sólidas con pequeña variación estructural, deberá existir una variación lineal de sus parámetros de celda en función del contenido en  $Al_2O_3$ . De hecho, la representación del parámetro de celda  $a$  (figura 1.2) frente al

contenido en alúmina se ha empleado frecuentemente como parámetro en la discusión sobre las características de esa relación.

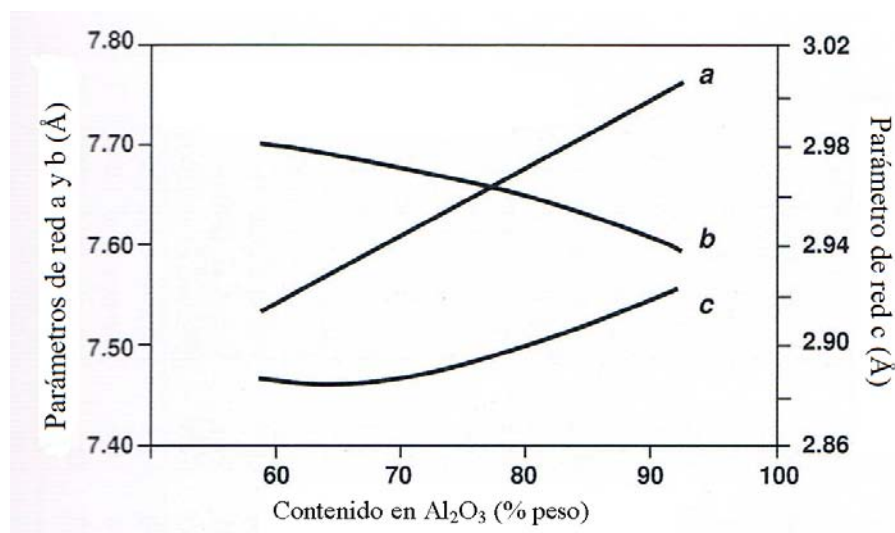


Figura 1.8. Representación de los parámetros de celda **a**, **b** y **c** de la mullita frente al contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fischer y col. 1994).

Existe mucha bibliografía que muestra que el valor de la constante de red **a** aumenta linealmente con el contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el rango de composiciones entre 60-74% molar de contenido en alúmina, mientras que **b** disminuye ligeramente y de forma no lineal (Trömel y col. 1957; Gelsdorf y col. 1961; Āuroviĉ, 1962b; Hariya y col. 1969; Cameron, 1977c; Schenider y Wohlleben, 1981; Schneider, 1990, Ban y Okada, 1992; Fischer y col. 1994; Rehak y col. 1998). La extrapolación de los datos obtenidos por esos autores hacia menor contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da como resultado valores de **a** y **b** similares a los de la silimanita (50% molar en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). En el caso contrario, extrapolando hacia mayores contenidos en alúmina, se observa que las curvas de **a** y **b** se cortan alrededor del 80% molar



de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figura 1.2.). De hecho Ossaka (1961) ya describió una mullita con parámetros de red  $a = b$  que se denominó mullita tetragonal pero, pese a la coincidencia de ambas constantes de red, esta fase es en realidad ortorrómbica y la bibliografía posterior la ha designado como pseudo-tetragonal (Schneider y Rymon-Lipinski, 1988).

Por otro lado disponemos de muy pocos resultados de mullitas con contenido en alúmina por encima del correspondiente al caso pseudo-tetragonal y han sido asignadas a simetría tetragonal (Cameron, 1977a; Foster, 1959; Perrotta y Young, 1974), o bien ortorrómbica (Saafeld, 1962; Duvigneaud, 1974).

La comprensión de la estructura cristalina de la fase mullita con  $a > b$  se simplifica bastante cuando se normaliza su composición a valores de  $x \leq 0.67$  ( $\leq 80\%$  molar en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Angel y Prewitt, 1986), con todos los huecos de tipo O3 formados. Estos autores sugieren que para contenidos en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mayores algunos cationes  $\text{Al}^{3+}$  se incorporan a huecos intersticiales. Otra posibilidad es la formación de grupos de tipo  $\text{T}_4\text{O}$  ("tetraclusters", con huecos que denominaremos  $\text{T}^{**}$ ), donde cuatro tetraedros se conectan a un oxígeno común, aunque esta estructura no sería estable según cálculos energéticos (Padlewski y col. 1992). Fischer y col. (1994) desarrollaron un refinamiento de la estructura de mullita con contenidos muy elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.83$ , que corresponde a una mullita 9/1), mostrando que mantenía la simetría ortorrómbica. Estos autores proponen que con estas elevadas cantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coexisten unidades  $\text{T}_2\text{O}$  con otras  $\text{T}_3\text{O}$  y  $\text{T}_4\text{O}$ .

La variación en los valores de los parámetros de celda no puede explicarse por la rotación de los poliedros que forman la red,

dado que esto provocaría una gran deformación de la propia estructura. Tampoco la distribución aleatoria de los cationes  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Si}^{4+}$  en los huecos tetraédricos junto al aumento del primero puede explicar la tendencia observada en el valor de los parámetros de celda, puesto que produciría la misma variación en ambas direcciones. Por último cabe considerar el efecto de la distribución de las vacantes aniónicas  $\text{O}_3$ , que se producen en un número mayor a lo largo de **b** al pasar de mullita 3/2 a 2/1. Como estas vacantes actúan en contra de la expansión inducida por la sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , esta puede ser la razón de la menor expansión de la red a lo largo de **b**.

Los registros de difracción tanto de rayos X como de electrones de mullitas 3/2 y 2/1 muestran, además de las reflexiones de Bragg, diversos fenómenos de radiación difusa en prácticamente todo el espacio recíproco. El motivo de este fenómeno lo encontramos en el desorden estructural, causado por la distribución de los huecos aniónicos junto con el desplazamiento de los cationes que configuran una estructura real compleja.

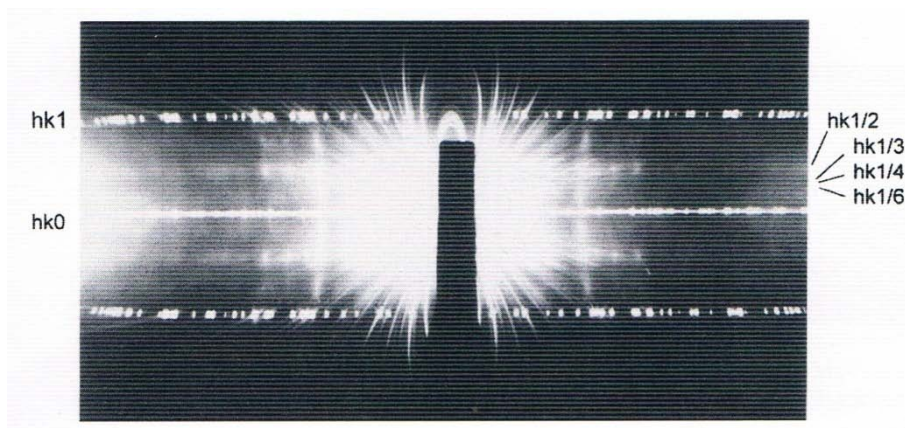
En general la estructura real no puede describirse mediante una única unidad estructural que correspondería a la celda unidad que se repite de forma periódica en el espacio siguiendo las reglas de simetría. De hecho la estructura real contiene muchas variantes estructurales cuya distribución obedece a múltiples condicionantes y, por tanto, es función de múltiples variables.

Todas las propiedades físicas de los sólidos cristalinos dependen de su estructura atómica. Por tanto, los defectos que esta estructura pueda presentar (puntuales, de apilamiento, de corto alcance, de tamaño de “cristalito”), provocarán una desviación de esas propiedades físicas y es necesaria la determinación de la

estructura real para explicar el comportamiento observado. En el caso de la mullita, los fenómenos de radiación difusa observados no pueden explicarse mediante las teorías clásicas sobre orden estructural (Daniel y Lipson, 1944; Jagodzinski, 1949, 1964a, 1964b; Kunze 1959; Korekawa, 1967; Korekawa y col., 1970; De Wolf, 1974; Böhm, 1977; Boysen y col., 1984). En los últimos años se han empleado especialmente dos técnicas instrumentales para la determinación de la estructura real de la mullita: Difracción de rayos X de monocristal y microscopía electrónica de alta resolución (HREM). Los resultados de esta última, a su vez, se emplean para alimentar otra técnica de simulación denominada método videográfico (Rahman, 1991) que permite describir la estructura real de mullita  $3/2$  y  $2/1$ .

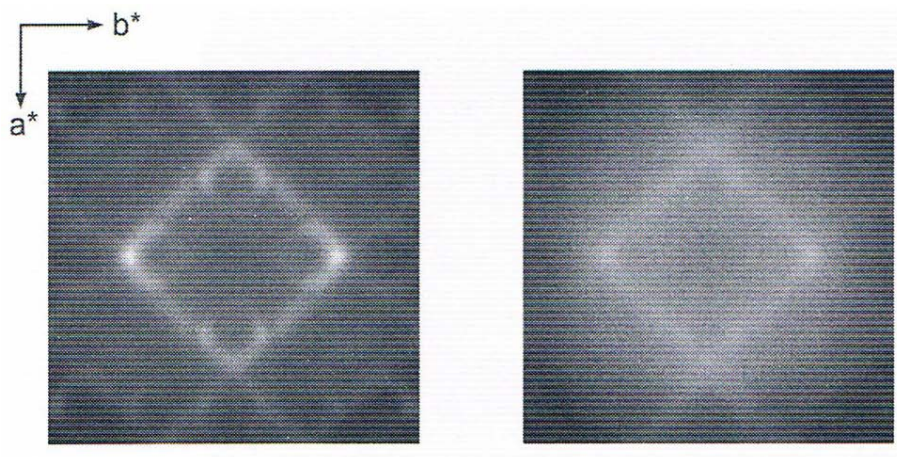
#### **1.2.1.1 Estudios de rayos X**

En la figura 1.9. se presenta una imagen de rayos X de monocristal con rotación alrededor del eje *c* de mullita  $2/1$ , donde pueden verse las láminas difusas para  $l = 1/2, 1/3, 1/4, 1/6$ .



*Figura 1.9. Fotografía de rayos X de monocristal con rotación alrededor del eje  $c$  para mullita 2/1. Radiación  $Mo K\alpha$ . (Schneider y Komarneni, 2005).*

Rahman y col. (2001) realizaron una completa caracterización de la radiación difusa para mullita 3/2 y 2/1 empleando un difractómetro de rayos X de monocristal de cuatro círculos y midiendo la distribución de intensidades para  $hk1/2$ ,  $hk1/3$ ,  $hk1/4$  y  $hk1/6$ . Los resultados para  $hk1/4$  pueden verse en la figura 1.10.



*Figura 1.10. Fotografía de rayos X de monocristal de mullita 2/1 (izquierda) y mullita 3/2 (derecha) para  $hk1/4$ , en la que se observa la compleja radiación difusa.*

Comparando las imágenes de ambos tipos de mullita se observa que en el caso de la 3/2, el espectro difuso es más ancho y presenta intensidades más débiles. Además las posiciones de las intensidades máximas son diferentes en ambos casos.

La interpretación completa de los diagramas de radiación difusa, de los que se deduciría la estructura real de la mullita, no es en absoluto fácil, dado el gran número de variables posibles. De cualquier modo diversos autores han utilizado los datos de esta técnica para realizar aproximaciones a la estructura real de la mullita (Rhaman, 1991; Butler y Welberry, 1994), pero sin que se haya obtenido todavía un resultado definitivo y completo.

### **1.2.1.2 Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)**

Esta es una de las técnicas experimentales más útiles para determinar la estructura real de monocristales que presentan cierto

grado de desorden. En el caso de la mullita, los primeros experimentos fueron realizados por Nakajima y col. (1975), sobre mullitas de alto contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0.25 < x < 0.4$ ). Los autores relacionaron varios puntos del registro experimental con diferentes concentraciones de huecos a lo largo de la dirección [010]. Posteriormente diversos autores han realizado interesantes contribuciones sobre esta técnica (Ylä-Jääski y Nissen, 1983; Schryvers y col., 1988; Epicier y col. 1990; Epicier, 1991; Rahman y Weichert, 1990; Rahman, 1993b y 1994a; Paulman y col., 1994, Rahman y col., 1996). Puede concluirse de los resultados de esta técnica, que la mullita no presenta una disposición ordenada de los huecos de oxígeno y si parecen establecerse zonas con orden de corto alcance.

La técnica HREM ha proporcionado interesantes datos sobre la distribución de los huecos en la estructura, pero su aportación ha sido más importante al proporcionar los datos de partida que alimentan a los métodos videográficos de simulación de estructura real, tanto bidimensionales como tridimensionales.

### **1.2.1.3 El método videográfico.**

El método videográfico es un procedimiento de simulación y reconstrucción que emplea una aproximación estadística y gráficos calculados matemáticamente para interpretar la dispersión difusa que presenta un cristal desordenado al ser irradiado por rayos X, electrones o neutrones y, de esa manera, resolver su estructura real (Rahman, 1992; Rahman y Rodewald, 1995).

El principio del método videográfico consiste en la representación de la estructura real mediante un gráfico calculado, en el que los distintos átomos se han reemplazado por elementos gráficos de distinta intensidad de gris en función de su poder de dispersión. Este método comprende dos procedimientos que se complementan: la simulación videográfica de la estructura real y la reconstrucción videográfica, que permiten representar el ordenamiento atómico a partir de los perfiles de difracción.

La simulación videográfica se confecciona mediante la distribución de variantes de estructura, que pueden derivarse de la estructura promedio considerando como aproximación que esa estructura promedio  $\langle \varphi \rangle$  puede describirse como una superposición de  $n$  posibles variantes  $\varphi_j$ , según:

$$\langle \varphi(x, y, z) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n \varphi_j(x, y, z) \times N_j \quad (1)$$

donde:

$N$  = Número total de variantes.

$N_j$  = Número de variantes  $j$ .

### 1.2.2 Procesos de mullitización.

Se han descrito varias clases de mullita en función del tipo de ruta de síntesis empleado, lo que resulta interesante desde el punto de vista de los procesos cerámicos:

*Mullitas sinterizadas:* Presentan contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cercanos al 60% molar, que coinciden con la descripción de “mullita 3/2” ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). El término *mullita sinterizada* describe una mullita que se ha formado a partir de materias primas por

reacciones en estado sólido. Su contenido en alúmina depende del ciclo térmico, de la composición inicial de las materias primas y su naturaleza, tamaño de grano y estado de mezcla y si se produce nucleación de  $\alpha$ -alúmina.

*Mullitas de fusión:* Presentan contenidos en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alrededor del 64% molar. Se designan como “mullitas 2/1” ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ ). Se obtienen a partir de un fundido de las materias primas y posterior cristalización durante el enfriamiento. La composición de las mullitas así obtenidas está influida principalmente por la temperatura de cristalización y, en menor medida, por la composición del líquido de partida (Cameron, 1977c; Guse, 1974; Guse y Mateika, 1974).

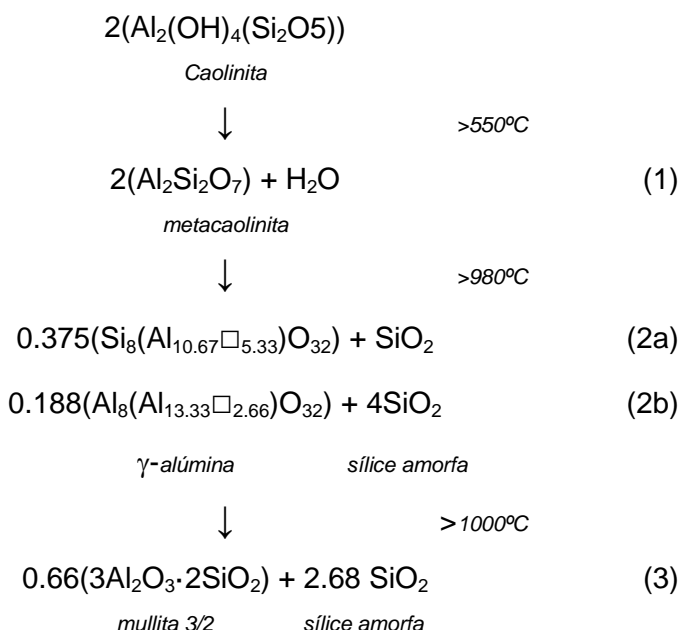
*Mullitas químicas:* Derivadas de soluciones sol-gel, en las que su composición química depende tanto de la composición de los materiales de partida como de la temperatura de formación. Se encuentran composiciones muy ricas en alúmina, sobre el 83% molar. Cristalizan a partir de precursores orgánicos e inorgánicos mediante procesos de polimerización y ceramización que tienen lugar a temperaturas entre 900 y 1300°C.

Los procesos de transformación de la caolinita y los minerales relacionados en mullita 3/2 han sido intensamente estudiados durante las últimas décadas, debido tanto a sus características cristaloquímicas como a su importancia en la tecnología cerámica. Esto ha producido una gran cantidad de bibliografía relacionada con



la descomposición térmica de la caolinita y la formación y crecimiento de cristales de mullita.

El calentamiento de caolín (proceso general en la producción cerámica industrial) lo transforma en mullita a lo largo de un camino que consta de varios pasos, de acuerdo al siguiente esquema:



Las fórmulas 2a y 2b corresponden a dos fases posibles de  $\gamma$ -alúmina de estructura tipo espinela que contienen, o no, silicio en su estructura junto a huecos en posiciones catiónicas (Bulens y col. 1978).

Se considera que todos estos procesos ocurren mediante transformaciones topotácticas, en las cuales las especies de alta temperatura mantienen una estructura estrechamente relacionada

con la que presenta la especie precursora de baja temperatura (Brindley, G.W. y Nakahira, M. 1959).

Los estudios de ATD (Análisis Térmico Diferencial) realizados sobre caolinita muestran un pico fuertemente endotérmico a 550°C, que se relaciona con un proceso de deshidroxilación para formar metacaolinita (Grimshaw y col. 1945). La desaparición de los aniones hidroxilo implica la reorganización de las capas octaédricas que forman la caolinita para dar capas tetraédricas (Iwai y col. 1971) en un proceso muy lento y que produce una estructura con un 20% de huecos de red derivados de la liberación de agua. Por otro lado la estructura del metacaolinita parece verse estabilizada por las redes bidimensionales de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ .

Brindley y Nakahira (1959 a y b), propusieron una estructura cristalina para la metacaolinita que mantiene los parámetros de red  $a$  y  $b$  de la caolinita, desapareciendo la periodicidad en el eje  $c$ , lo que produce registros de DRX difusos. Según estos autores la capa octaédrica de hidróxido de aluminio cambia de forma mucho mayor que la tetraédrica de sílice durante el proceso de deshidroxilación, llevando a las láminas de caolinita a colapsar en 0,63 nm, lo que concuerda con las medidas de densidad de caolinita y metacaolinita. En la figura 1.11.a se muestra la estructura propuesta por Brindley y Nakahira para la metacaolinita. MacKenzie y col. (1985 a y b) proponen una estructura (figura 1.5.b) basada en estudios de resonancia magnética nuclear (RMN), que contempla la existencia de una cantidad de hidroxilos residuales (11 – 12% de los existentes en la caolinita). La inclusión de estos grupos hidroxilo satisface mucha de las deficiencias que se encontraban en modelos precedentes. Sin embargo, algunos puntos como la relación de Al tetracoordinado a

exacoordinado, las dimensiones exactas del parámetro de red  $c$  y la cantidad de grupos hidroxilo presentes, están todavía sin resolver.

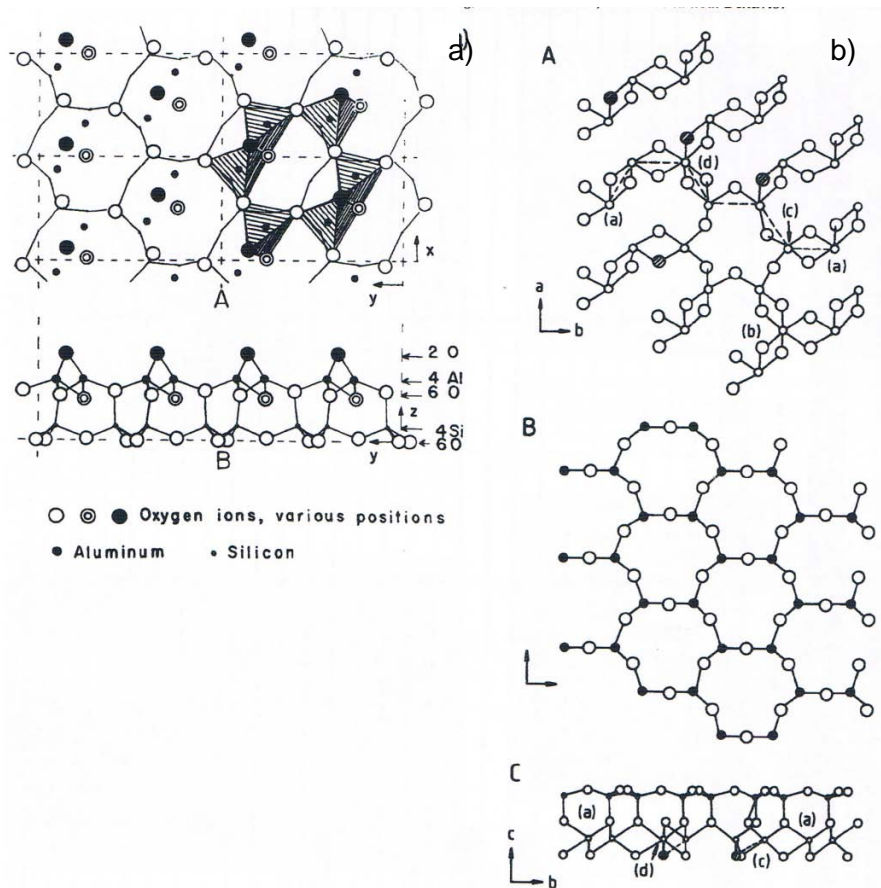


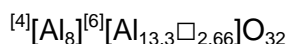
Figura 1.11. Modelos de estructura cristalina para la metacaolinita. a) Brindley y Nakahira (1959 a y b). b) MacKenzie y col (1985 a y b)

La metacaolinita se descompone a partir de  $950^{\circ}\text{C}$  para formar  $\gamma$ -alúmina con estructura de tipo espinela, sílice amorfa y alternativamente pequeñas cantidades de mullita. Los mecanismos implicados en estas transformaciones son todavía objeto de

controversia. Para algunos autores (Brinley y Nakahira, 1959; Chakraborty y Gosh, 1977 y 1978a,b; Srikrishna y col. 1990) la metacaolinita se descompone con la temperatura para dar una espinela de aluminio y silicio de posibles fórmulas:

<u>Tipo</u>	<u>Ejemplo</u>
$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	$^{[4]}\text{[Si}_8\text{]}^{[6]}\text{[Al}_{10.67}\square_{5.33}\text{]O}_{32}$
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$^{[4]}\text{[Si}_{4.92}\text{Al}_{3.08}\text{]}^{[6]}\text{[Al}_{11.69}\square_{4.31}\text{]O}_{32}$

Otros autores (Leonard, 1977; Bulens y col. 1978; Percival y col. 1974; Brown y col. 1985) proponen la formación de una  $\gamma$ -alúmina sin contenido en silicio:



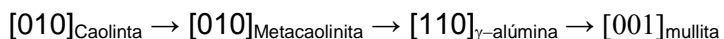
Finalmente otro grupo de autores (Okada y col. 1986; Sonuparlak y col. 1987) sugieren la posibilidad de una fase  $\gamma$ -alúmina con una pequeña incorporación de Si en huecos tetraédricos.

La formación de la espinela de  $\gamma$ -alúmina y la proporción de silicio en esta fase han sido también objeto de gran cantidad de estudios que inciden sobre los mecanismos de cristalización de los precursores de mullita. En estos trabajos todavía no se ha llegado a un acuerdo para explicar el distinto grado de incorporación de silicio en la estructura de la  $\gamma$ -alúmina; así Low y McPherson (1989) proponen una alta sustitución de silicio, que se correspondería con la composición 2/1 de la mullita ( $^{[4]}\text{[Al}_4\text{Si}_4\text{]}^{[6]}\text{[Al}_{12}\square_4\text{]O}_{32}$ ). Otros autores (Lee y Wo, 1992) sugieren que la  $\gamma$ -alúmina es alúmina pura. Por último otro grupo (Shneider y col. 1994) determinaron una incorporación de silicio de hasta un 18% molar

$(^{[4]}[\text{Si}_2\text{Al}_6]^{[6]}[\text{Al}_{12.67}\square_{3.33}]\text{O}_{32})$ , magnitud que sería dependiente de la temperatura de formación.

La mullita se forma a partir de caolinitas bien cristalizadas y de tamaño cristalino grande a temperaturas que rondan los 1000°C, frecuentemente con morfología acicular (Johnson y Pask, 1982), presentando el eje cristalográfico *c* paralelo a la dirección [110] de la fase espinela (Brindley y Nakahira, 1959; Comer, 1960 y 1961). De caolinitas que presentan mayor desorden cristalino o menor tamaño la mullita cristaliza sobre 1200°C, presentado entonces una morfología inicial redondeada y orientada al azar. A temperaturas más altas (sobre 1300°C), la mullita desarrolla formas aciculares sobre la estructura hexagonal de las láminas de caolinita precursoras (Campos y col. 1976). Srikrishna y col. (1990) estudiaron la transformación de monocristales de caolinita de alta pureza y elevado orden cristalino mediante microscopía electrónica de transmisión, encontrando que los cristales de la mullita formada crecían orientados con su dirección [001] perpendicular a las láminas de caolinita. Lee y col. (1999) proponen un estricto control estructural de las transformaciones de caolinita a metacaolinita y de esta a  $\gamma$ -alúmina, pero no han encontrado esta misma relación estructural entre mullita y las precursoras. Sus estudios muestran que la mullita comienza a cristalizar a 940°C, proponiendo los autores que la destrucción de metacaolinita es lo que promueve el crecimiento de mullita. En esta etapa la mullitización es lenta debido a la coexistencia de la fase espinela con mullita, actuando la primera como competidora en la utilización del silicio. Estas observaciones contrastan con las de otros autores anteriores (Comeforo y col. 1948; Brindley y Nakahira, 1959; Comer, 1960 y 1961) que proponen una

transformación orientada estructuralmente. Estos autores sugieren que el hecho de que la nucleación y crecimiento de mullita a partir de caolinita químicamente pura y bien cristalizada se produzca a menor temperatura que en el caso de que el material de partida sea caolinita menos ordenada es, claramente, indicativo de la preservación de las cadenas de octaedros de Al-O correspondientes a la fase espinela durante la formación de mullita. La relación de orientaciones estructurales a lo largo de las diferentes transformaciones se considera como sigue:



Otra interpretación de las relaciones estructurales entre caolinita y mullita es la desaparición de la especie intermedia  $\gamma$ -alúmina y el crecimiento epitáctico de mullita sobre cristales residuales de caolinita, con las cadenas octaédricas de la caolinita sirviendo únicamente como núcleos de cristalización de la mullita, de la misma forma que parece ocurrir en la transformación térmica de moscovita (MacKenzie y col. 1987).

La mullita formada alrededor de los 1000°C muestra diferencias en algunas características cuando se la compara con la que cristaliza a mayores temperaturas. Este tipo de mullita se denomina mullita de transición, mullita primaria o mullita pseudo-tetragonal. Brindley y Nakahira (1959 a, b y c) describieron la composición de esta fase como  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (mullita 1:1), pero esta propuesta ha sido corregida por numerosos autores mediante diversas medidas experimentales (Okada y col., 1991; Okada y Otsuka, 1988; Fischer y col., 1996). Todas estas investigaciones confirman que esta mullita primaria contiene cantidades bastante

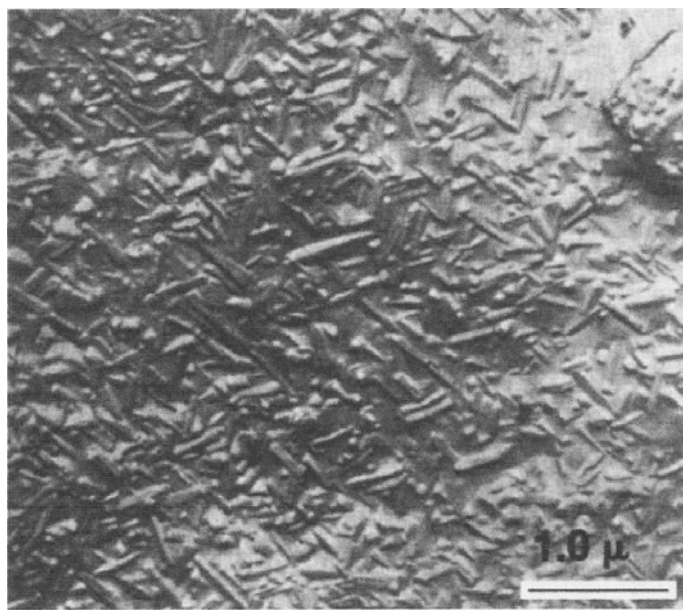
mayores del 60% molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en estas mullitas se desplaza gradualmente al valor estequiométrico de la mullita (60% molar) según se incrementa la temperatura de síntesis, coincidiendo con ese valor a partir de los 1200°C.

Quizá la primera síntesis de mullita ocurriera de manera inconsciente al cocer caolinita en el proceso de fabricación de cualquiera de los productos cerámicos: terracota, loza, gres, porcelana, refractario... Pudiendo también partir de otros aluminosilicatos naturales como pirofilita ( $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) o moscovita ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ).

En los procesos cerámicos las reacciones de mullitización intervienen factores adicionales a los vistos en la secuencia de transformación de la caolinita, derivados de la diferente composición de los vidrios en los que se llevan a cabo los procesos de disolución y cristalización, así como de los ciclos térmicos utilizados. En procesos industriales habría que tomar en consideración también las impurezas que se añaden a la formulación con las materias primas de partida.

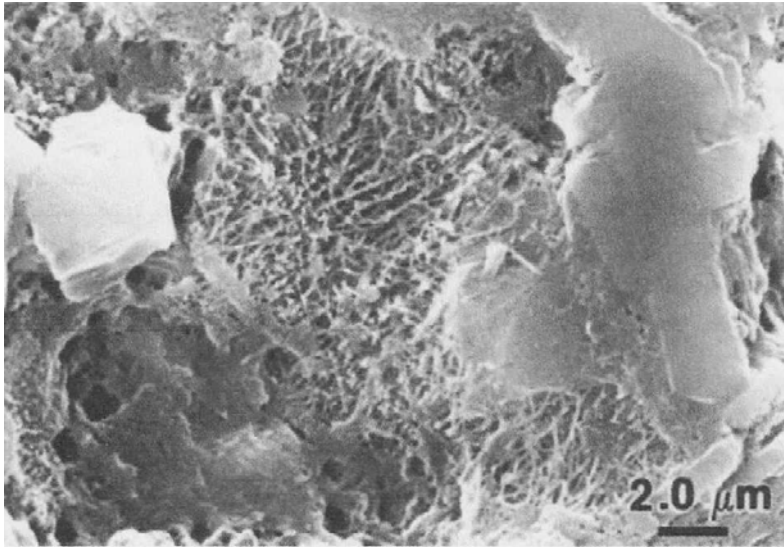
Lundin (1964), mediante estudios de microscopía electrónica, concluye que los gradientes de concentración y los coeficientes de difusión de los elementos alcalinos son los dos factores más importantes que afectan a la formación de mullita. Comer (1960) ha demostrado que la mullita se orienta en la superficie de los restos de la estructura cristalina de la caolinita ya fundida (figura 1.12) y Lundin propone que esta mullita a su vez sirve de semilla para el crecimiento de las agujas de mullita en las zonas de fusión del feldespatos. La mullita formada a partir de los cristales de caolinita se denomina

primaria, debido a que se forma a menor temperatura y es un producto de los minerales arcillosos. Según los alcalinos se difunden en el fundido de feldespato a temperaturas mayores, se produce la nucleación y crecimiento de la mullita secundaria (figura 1.13). Distintos estudios sobre micromorfología indican que la mullita primaria aparece mayoritariamente como cristales tabulares (Klug, Prochazka y Doremus, 1987), mientras que la secundaria presenta un aspecto acicular (Schüller, 1984) (figura 1.14). La hipótesis más generalizada es que la mullita secundaria se forma a partir de la fusión y recristalización de aluminosilicatos en el seno de la fase líquida.

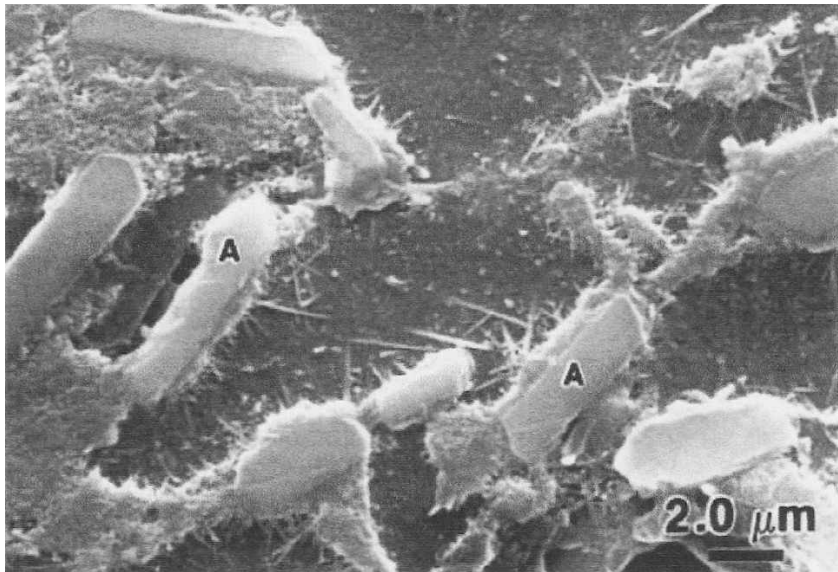


*Figura 1.12. Caolinita cocida a 1200°C con cristales de mullita primaria en la superficie.*





*Figura 1.13. Imagen de SEM mostrando cristales de mullita secundaria formada a partir de los restos de feldespato en una muestra de porcelana de mesa comercial.*



*Figura 1.14. Imagen de SEM mostrando partículas de alúmina (A) y agujas de mullita creciendo en el fundido, en una muestra de porcelana de mesa comercial.*

### 1.2.3 Crecimiento cristalino de mullita.

Para acabar de entender el proceso de desarrollo de la fase mullita en una porcelana debemos afrontar el propio crecimiento de los cristales de este mineral a partir de sus precursores así como al medio en que se desarrollan las reacciones y atendiendo a los distintos mecanismos de crecimiento posibles que se han propuesto en la literatura.

Puesto que se trata de sólidos, nos encontramos con que los caminos por los que pueden moverse los átomos están limitados por factores geométricos impuestos por la estructura del propio sólido, y por la energía disponible, que estará determinada por la temperatura.

El proceso de movimiento atómico se conoce como difusión y de que pueda darse depende que se produzcan las reacciones químicas esperadas y que las formas microestructurales indicadas por los estados de mínima energía aparezcan tal como se deduciría del diagrama de fases.

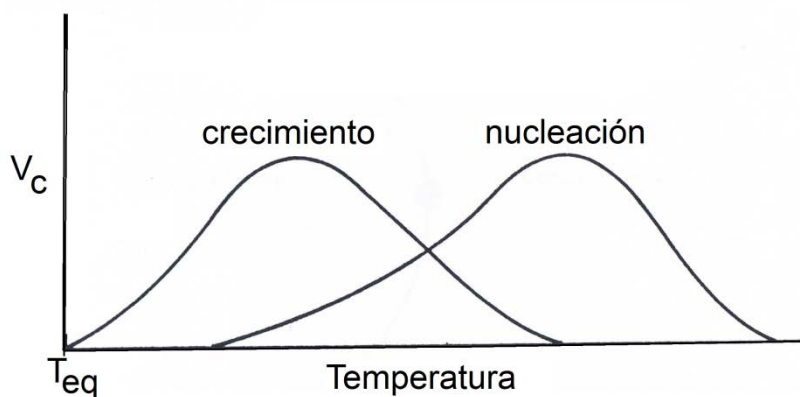
Si bien la difusión no es el único proceso posible a las temperaturas de los procesos cerámicos, en los que el transporte en fase vapor puede también darse, la aportación efectiva de cualquier otro mecanismo no es en absoluto determinante.

Los procesos de difusión se hacen patentes cuando se da un gradiente de concentración de alguna variable que se traduce en un gradiente de potencial químico y el movimiento aleatorio de los átomos tiende a hacer desaparecer ese gradiente. En teoría la difusión no para nunca (salvo que el sólido se encuentre en el cero absoluto de temperatura) y los gradientes de concentración solo desaparecerían en un tiempo infinito de reacción, pero en la práctica estos procesos llegan a tener una velocidad indetectable.

Estos conceptos resultan fácilmente aceptados si pensamos en procesos en fase gaseosa o líquida, puesto que estamos más habituados a la idea de que en los fluidos los átomos y moléculas se encuentran en movimiento aleatorio continuo. Pero pensamos en los átomos de los sólidos fijos, solo son un movimiento vibracional correspondiente en función de la temperatura, pero no en movimiento de una posición a otra. Sin embargo, estos saltos entre posiciones deben existir para explicar las reacciones observadas.

Es especialmente interesante en cerámica el proceso que lleva al reordenamiento atómico en una nueva fase. El movimiento simultáneo de todos los átomos para la aparición de esta nueva fase a la temperatura de transición es, evidentemente, algo extremadamente improbable. En realidad los cambios empezarán en determinados puntos y se extenderán de manera gradual al resto del material. El proceso de aparición de estos puntos de transición de fases se denomina nucleación y ha sido ampliamente estudiado desde el punto de vista de la termodinámica (Budworth, 1970).

El crecimiento de un núcleo se produce por la adición de nuevos átomos al mismo con una distribución de velocidades similar a la de nucleación, pero que ocurre a la temperatura de equilibrio de esa reacción, mientras que la nucleación ocurre a una temperatura superior. En la figura 1.15 pueden verse las curvas de nucleación y crecimiento típicas.



*Figura 1.15. Variación de la velocidad de nucleación y crecimiento cristalino con la temperatura.*

El mecanismo de reacción para la formación de mullita a partir de caolinita fue estudiado entre otros por Duncan y McKenzie (1969). Estos autores concluyen que la mullita cristaliza a partir de la caolinita en forma de numerosos cristalitos orientados según el cristal original.

En cuanto a la morfología de los cristales de mullita, en la bibliografía se describen fundamentalmente tres tipos: acicular (también descrita como prismática o alargada), tabular (aplanada o escamosa) y granular (equiaxial).

Se admite, en general, que aparición de morfología acicular está favorecida por la presencia de fase líquida, lo que puede explicarse teniendo en cuenta la mayor facilidad para la difusión que presenta una fase líquida, por lo que los cristales de mullita pueden crecer libremente y, por tanto, la morfología prismática debe corresponder a un estado de menor energía libre. De igual modo, mullitas sintetizadas por métodos en los que la movilidad atómica es

muy superior a la existente en reacciones en estado sólido también presentan morfologías aciculares. Tal es el caso del trabajo presentado por Okada y Otsuka (1991) en el que sintetizan fibras por reacción sólido-vapor.

Es interesante en este sentido el trabajo de Liu y col (1991), en el que los autores obtienen mullita a partir de mezclas de caolinita y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En presencia de fase líquida observaron la presencia de dos morfologías: acicular asociada a la mullita primaria formada a partir del caolín y granular la asociada a la mullita secundaria formada por la reacción de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{SiO}_2$  proveniente de la descomposición de la metacaolinita. Para los autores esta morfología se debería a dos factores: la mullita secundaria presenta una cantidad mayor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que la primaria en su composición y se forma con retirada de la fase líquida.

La morfología de mullita obtenida directamente de caolinita por calentamiento ha sido objeto del trabajo de Comer (1960). En este estudio se muestra que las caolinitas peor cristalizadas producen mullitas con agujas desordenadas, mientras que las caolinitas con mayor índice de cristalinidad proporcionan agujas de mullita con una orientación preferente. Según este estudio las partículas de caolinita desordenada sufrirían la pérdida de sus contornos al ser calentadas por encima de 850 °C, antes de que se detecte la aparición de mullita primaria. Sin embargo las caolinitas bien cristalizadas mantendrían sus contornos intactos hasta temperaturas superiores, en torno a los 1000 °C, cuando ya se observan cristales de mullita en orientación preferente.

Eso vendría a sostener la idea de que existe una continuidad estructural en la transformación de caolinita a mullita (Comeforo y

col., 1948; Brindley y Nakahira, 1959 a, b y c). La orientación preferente de la mullita sugiere que se forma a partir de las cadenas de octaedros de Al-O que forman la caolinita precursora, coincidiendo el eje cristalográfico *c* de la mullita con el eje *b* de la caolinita.

### 1.2.4 Estudio del tamaño de “cristalito”

En los últimos años se han realizado avances significativos en el desarrollo de herramientas que permiten efectuar análisis microestructural de los materiales policristalinos mediante la determinación de los tamaños de “cristalito” o dominio de difracción coherente, empleando como técnica analítica fundamental la difracción de rayos X y analizando el perfil de los picos de difracción, particularmente la anchura de los mismos. Estos métodos se explicarán detenidamente en el capítulo siguiente.

Sin embargo, este tipo de análisis se ha aplicado poco tanto al estudio de materiales cerámicos en general como, en particular, al crecimiento de mullitas, mientras que se ha preferido el uso de la microscopía electrónica (TEM y SEM).

Siendo más estrictos en el uso de estos conceptos se podría hablar de microestructura a las características asociadas al tamaños de grano de los diferentes componentes, tal como se observa por microscopía, mientras que la microestructura determinada por estudios de DRX de polvo puede entenderse como submicroestructura, puesto que determina el tamaños de los cristalitos, cuyo apilamiento conformará los granos de cada fase

cristalina (Amigó y col., 2005; Serrano y col., 1996 y Sainz y col., 2000).

El escaso uso del análisis microestructural por DRX de polvo sobre productos cerámicos se puede achacar a distintas causas: La primera es el solapamiento de los picos de difracción, habitual en estos materiales y que dificulta el estudio preciso de los perfiles de pico correspondientes a cada material. En segundo lugar hay que considerar la problemática asociada a la poca anchura que presentan los picos de difracción de algunos de estos materiales, que hace muy difícil obtener información microestructural o incluso lo hace imposible. Por último los resultados obtenidos hacen referencia, tal como ya se ha mencionado, al tamaño del dominio de difracción coherente o cristalito, que tiene un significado físico distinto del tamaño de grano empleado por muchos investigadores en cerámica.

Sin embargo, el estudio microestructural mediante DRX tiene algunas ventajas sobre otros métodos clásicos: la muestra no necesita ninguna preparación compleja y solo hay que determinar las condiciones óptimas para obtener el diagrama de DRX de polvo. Además se pueden realizar determinaciones mineralógicas cualitativas y cuantitativas sobre los mismos registros de DRX.

Entre los trabajos clásicos que han empleado los métodos de análisis microestructural mediante la DRX en cerámica podemos mencionar los de McGee y Wirkus (1972), Li y Thomson (1990), Gerardín y col (1994). Más recientemente cabe citar los trabajos de Kojdecki y col (2001), Chakraborty (2005), de Sola y col. (2006), Kojdecki y col (2007), Sanz y col. (2009), Sanz y col (2011)

Se conoce la importancia de la microestructura de los materiales cerámicos por su relación con propiedades macroscópicas tales como resistencia cerámica y térmica o traslucidez.



## 2 METODOLOGÍA

### 2.1 *Materiales empleados.*

Los materiales de partida utilizados se dividen en tres grupos de acuerdo a la clasificación general de las materias primas fundamentales constituyentes de las formulaciones de porcelanas triaxiales: materiales arcillosos, fundentes y cargas (Dinsdale, 1986; Norton, 1978).

#### 2.1.1 **Caolines.**

Empleamos dos tipos de caolines, que denominaremos B y M, ambos de uso habitual en la industria cerámica pero con orígenes y características físico-químicas distintas. La elección de ambos viene determinada por el diferente desarrollo cristalino de la caolinita, mineral constituyente fundamental de los caolines. Este desarrollo cristalino resulta elevado en B y muy pobre en M, tal como puede observarse en sus difractogramas de rayos X de polvo desorientado, sobre los que se pueden realizar diversos cálculos de índices de cristalinidad (Sanz, 1987; Amigó y col., 1994).

Sus granulometrías pueden verse en la figura 2.1 y sus difractogramas de polvo pueden verse en las figuras 2.2 a) y b), el análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico en las figuras 2.3 a) y b) y su composición química en la tabla 2.1.

### 2.1.1.1 Caolín B.

Caolín industrial de origen español del grupo *Sedimentarios*, tipo *Cordillera Ibérica*, perteneciente a la facies *Utrillas*, siguiendo la clasificación de Galán, E. y Espinosa de los Monteros, J. (1974).

Si bien su índice de cristalinidad es claramente mejor que presenta el caolín M, cabe indicar también su mayor aporte de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ , lo que tendrá su importancia en el posterior desarrollo de los procesos de formación de las distintas fases durante la cocción.

### 2.1.1.2 Caolín M.

Caolín industrial procedente de Nueva Zelanda. Es de tipo halloisítico, producto de la descomposición hidrotermal de feldespatos componentes de riolitas.

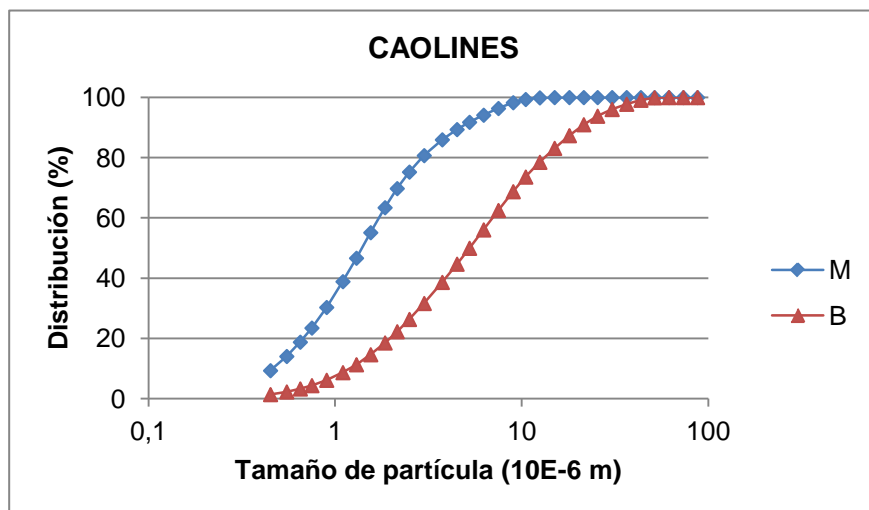


Figura 2.1. Distribución de tamaño de partícula de los caolines.

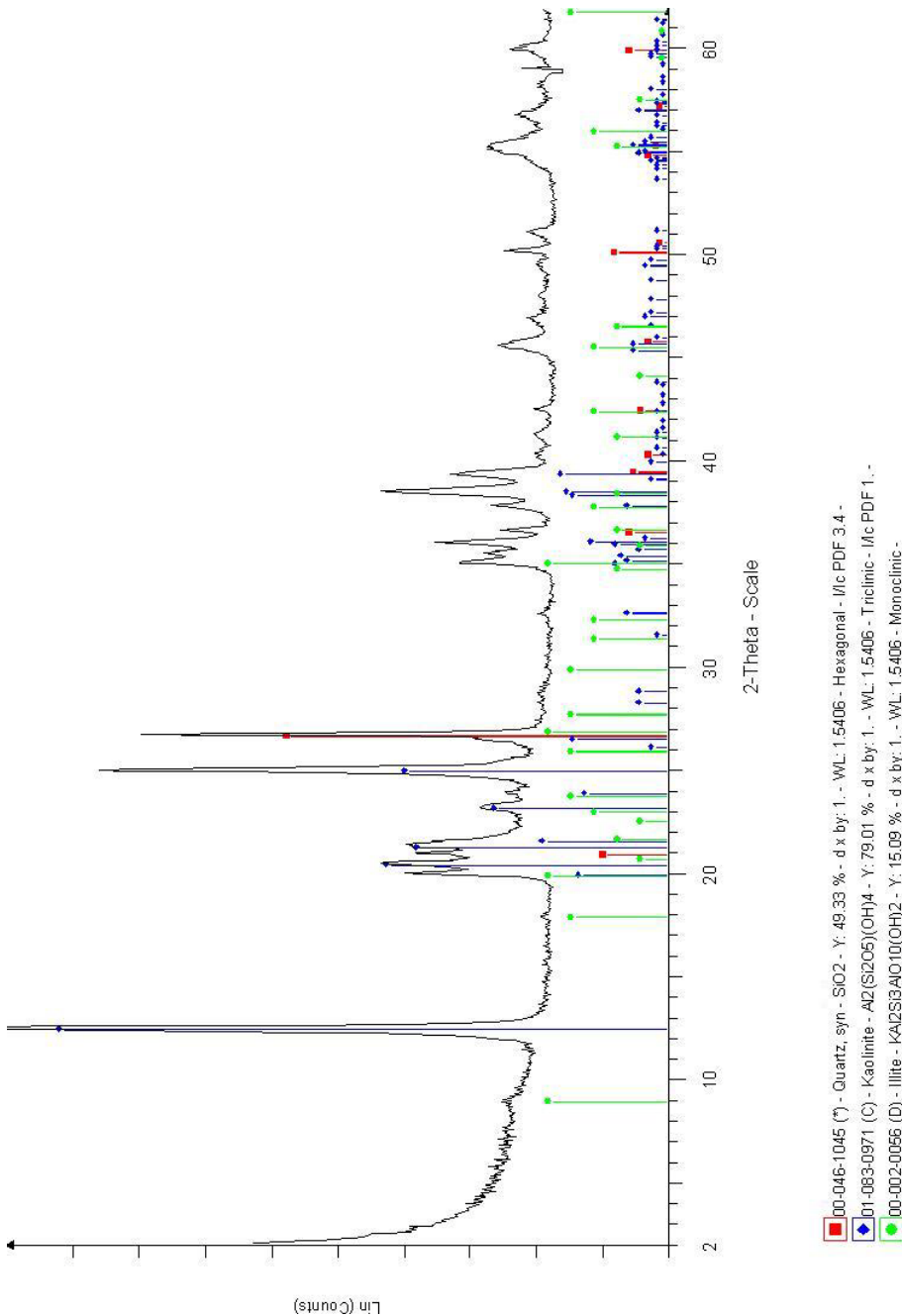


Figura 2.2. Difractograma de polvo del caolín B.

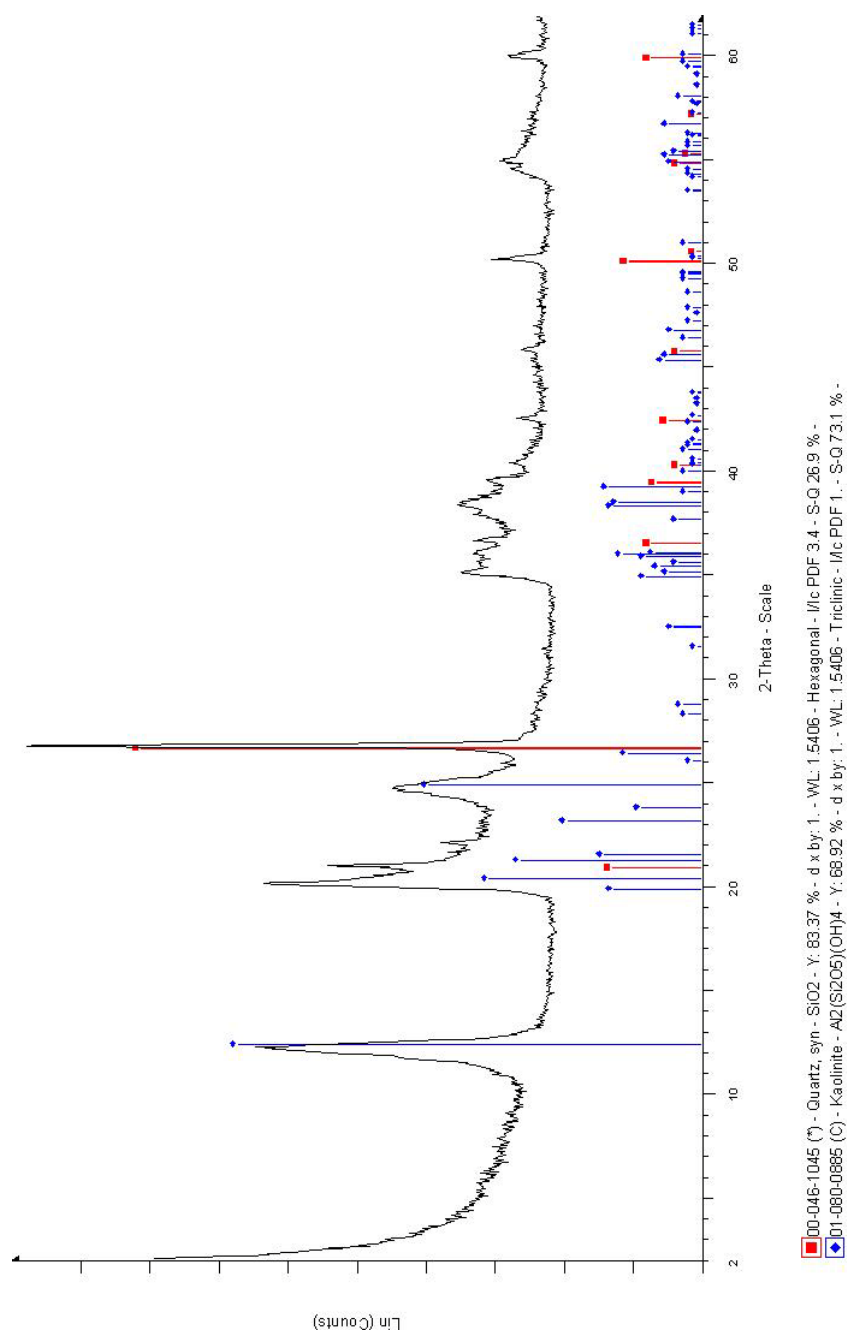


Figura 2.3. Difractograma de polvo del caolín M.

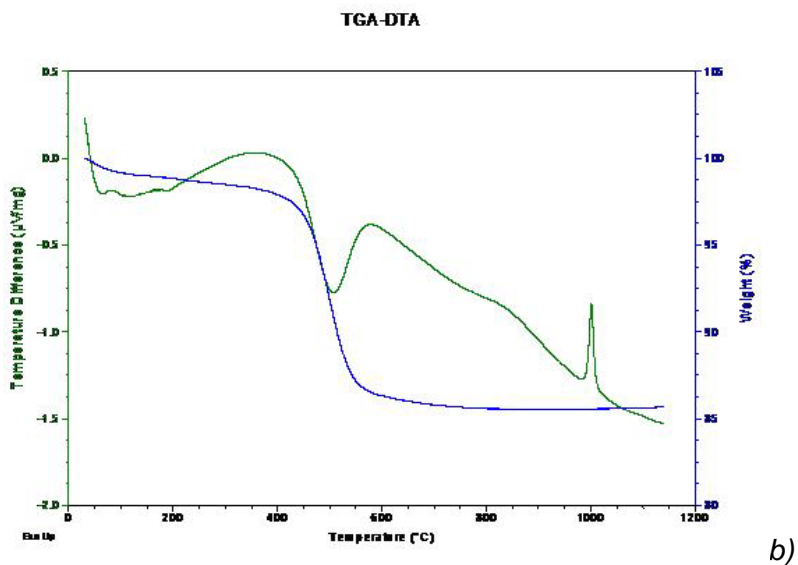
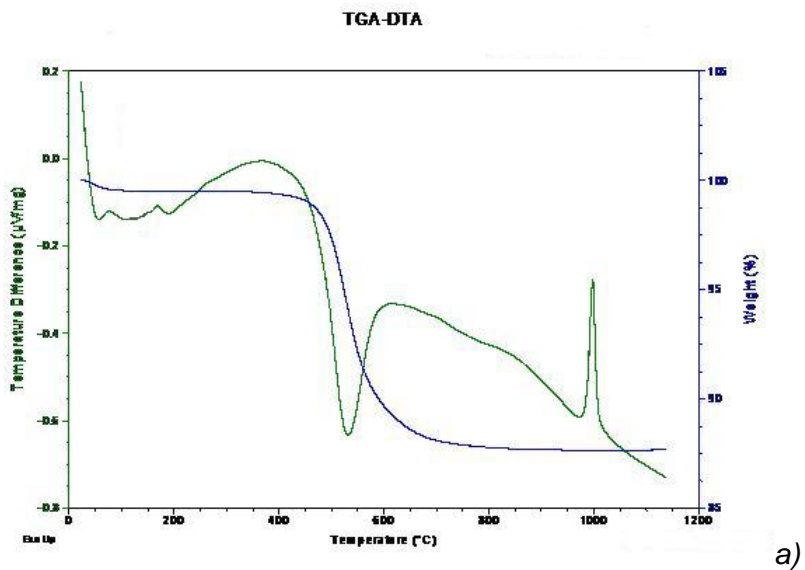


Figura 2.4. ATD-TG de los dos caolines. a) Caolín B. b) Caolín M.

La definición de los picos de difracción de rayos X, fundamentalmente en el rango 18 a 22 °2 $\theta$ , muestra claramente la menor cristalinidad del caolín M.

En los registros ATD se puede ver también el ligero desplazamiento a temperaturas menores tanto del poco endotérmico de la deshidroxilación como del exotérmico de la cristalización de la espinela, ambos desplazamientos propios de caolines poco cristalinos.

Ambos datos experimentales confirman la condición de caolín muy cristalino del B y de poco cristalino del M (Galán y Espinosa de los Monteros, 1974).

### **2.1.2 Cuarzo.**

Empleamos un único tipo de cuarzo como material de partida en las diferentes formulaciones tal como corresponde a las porcelanas industriales triaxiales. Se trata de un material industrial de gran pureza procedente de arenas lavadas y que solo presenta un muy pequeño aporte de otros materiales que podríamos considerar contaminantes (véanse los datos de análisis químico en la tabla 2.1).

Estudiaremos en este material la influencia del tamaño de grano que se añade a la formulación. Denominaremos G a la fracción total del material y P a la fracción enriquecida en los tamaños más finos.

El enriquecimiento en fracciones más finas se ha realizado empleando el método de dispersión en agua y posterior sedimentación a tiempos controlados aplicando la Ley de Stockes (Galán, E. y Espinosa de los Monteros, J., 1974). Para ello se

dispusieron 10 g de la fracción total de cuarzo en 1000 ml de agua con la adición de 10 ml de pirofosfato sódico 0,1N como dispersante, manteniendo la mezcla 10 minutos con agitación mecánica en un vaso de precipitados. Se vierte entonces el contenido en una probeta de 1000 ml y se deja en reposo. Transcurridos 45 minutos se retira todo el líquido y fase dispersa comprendidos entre la superficie inicial y 10 cm de profundidad desde la misma, cuidando de no producir turbulencias que alteren la sedimentación. El agua se elimina en estufa a 60°C durante 24 horas, quedando la fase dispersa seca.

Las granulometrías de las fracciones total y fina pueden verse en la figura 2.4. La fracción total (G) está por debajo de 50  $\mu\text{m}$ , mientras que la fracción enriquecida en finos (P) desplaza su distribución granulométrica por debajo de 12  $\mu\text{m}$ .

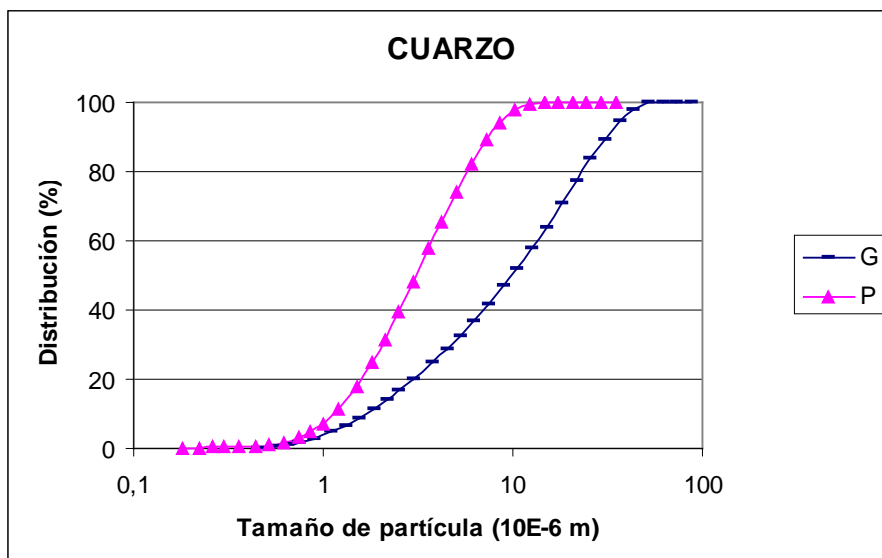


Figura 2.4. Distribución de tamaño de partícula de las fracciones total (G) y fina (P) del cuarzo empleado.

Puede verse su difractograma de polvo en la figura 2.5.

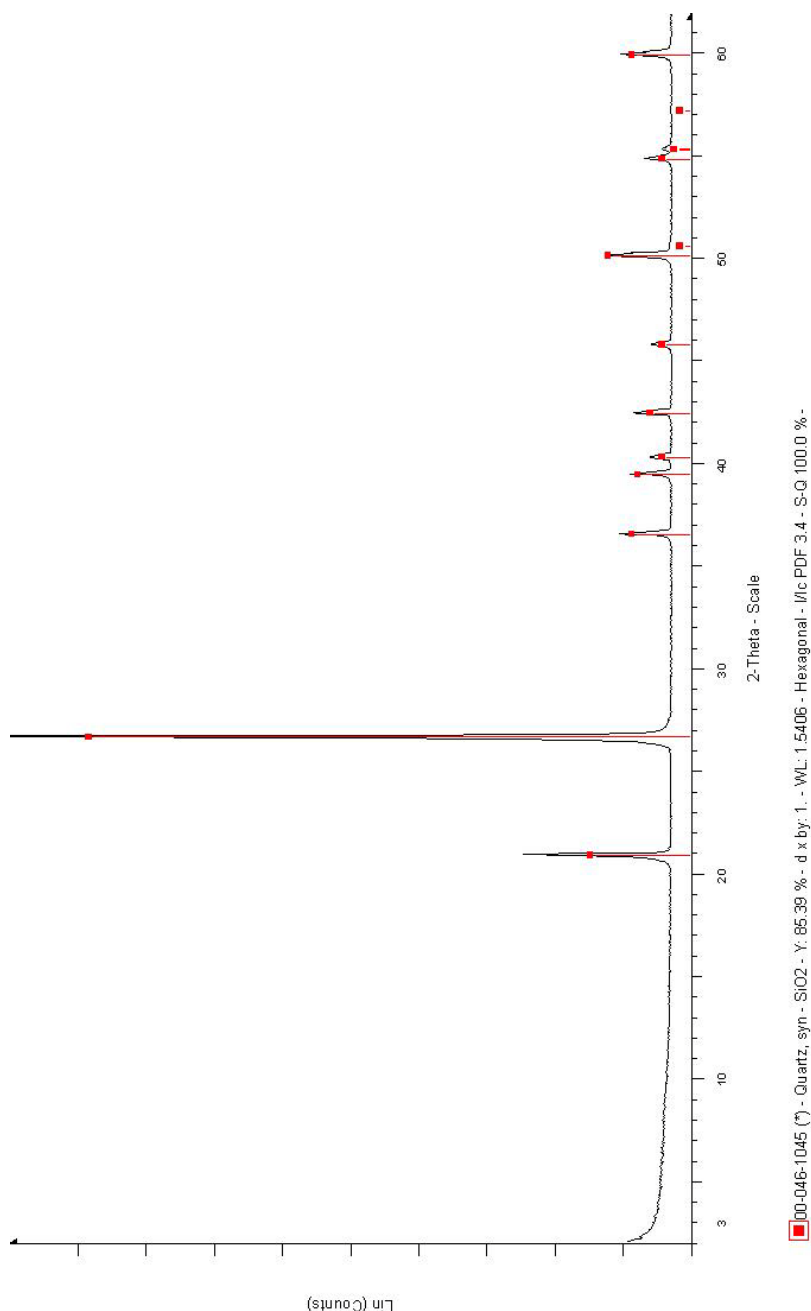


Figura 2.5. Difractograma de polvo desorientado del cuarzo empleado.



### 2.1.3 Fundentes.

Escogemos dos feldespatos de distinta composición química: el primero, que denominamos S, es rico en potasio y sodio, mientras que el llamado C aporta una cantidad apreciable de litio como catión monovalente.

Las granulometrías de estos materiales se muestran en la figura 2.6, sus difractogramas de rayos X de polvo desorientado se pueden ver en las figuras 2.7 y 2.8 y sus composiciones químicas en la tabla 2.1.

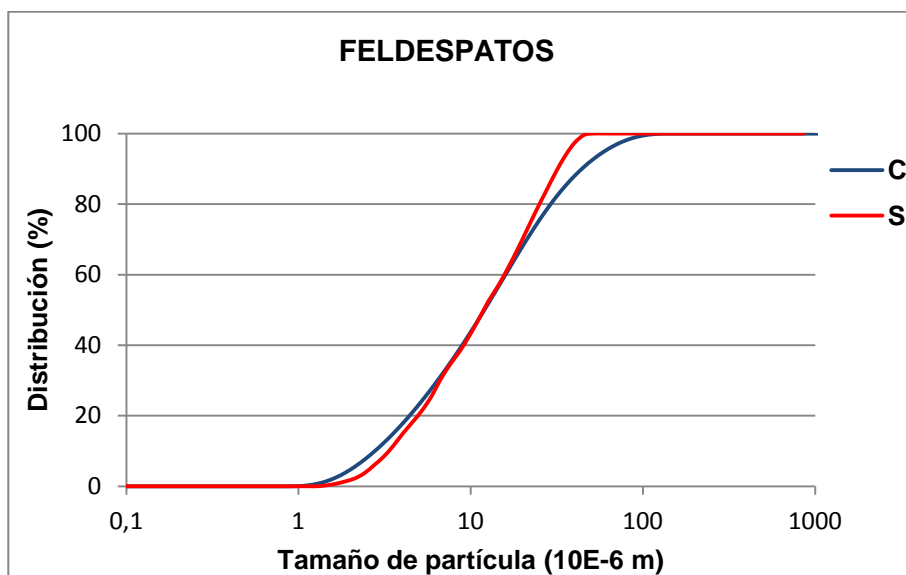
#### 2.1.3.1 *Feldespato S.*

Se trata de un feldespato español de uso industrial, procedente las explotaciones actualmente activas en la comunidad autónoma de Castilla y León, localizadas en Segovia, que benefician un manto de arenas eólicas cuaternarias de amplia extensión e importante potencial minero. Las arenas, de composición silíceo-feldespática, se venden como tales a la industria cerámica o bien se procesan para separar la sílice y el feldespato, de tipo potásico, que se comercializan por separado.

#### 2.1.3.2 *Feldespato C*

Feldespato de litio también de origen español, semejante a la lepidolita pero ligeramente más refractario. Contiene cantidades importantes de otros cationes monovalentes además del litio (K, Na). Industrialmente se utiliza como fundente secundario en porcelana de alta temperatura, esmaltes y pastas de vajillería. Puede añadirse

hasta el 40% en esmaltes semifritados para porcelana de alta temperatura.



*Figura 2.6. Distribución de tamaños de partícula de los feldespatos empleados.*

La distribución de tamaños de grano es casi idéntica en ambos materiales, como se ve en la figura 2.6. Es, por tanto, una característica que no afectará a un posible comportamiento diferente durante el procesado de las porcelanas.

En los difractogramas (figuras 2.7 a) y b)) se comprueba que ninguno de estos materiales contiene contaminantes significativos.

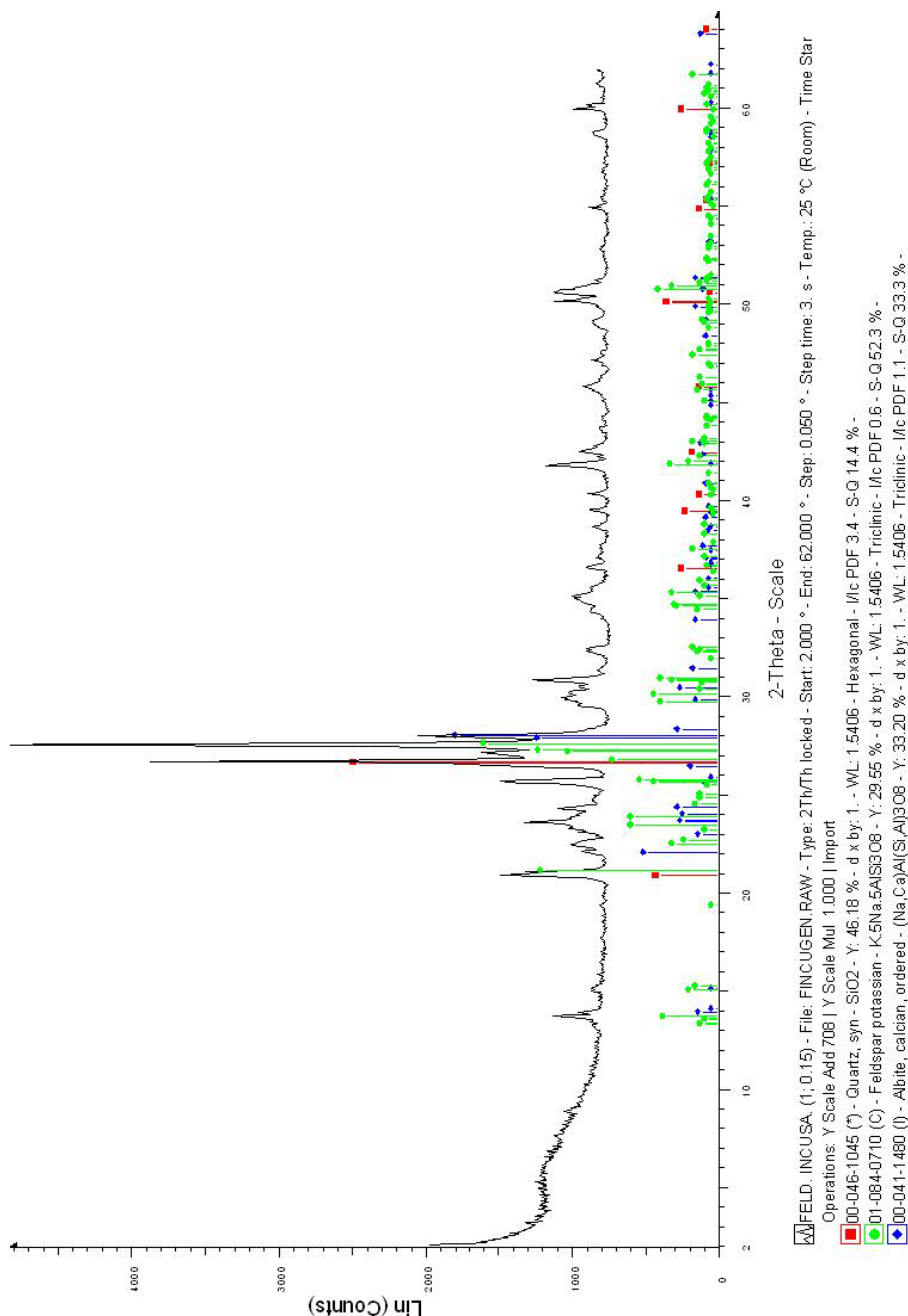


Figura 2.7.a) Difractograma de polvo desorientado del feldespato S

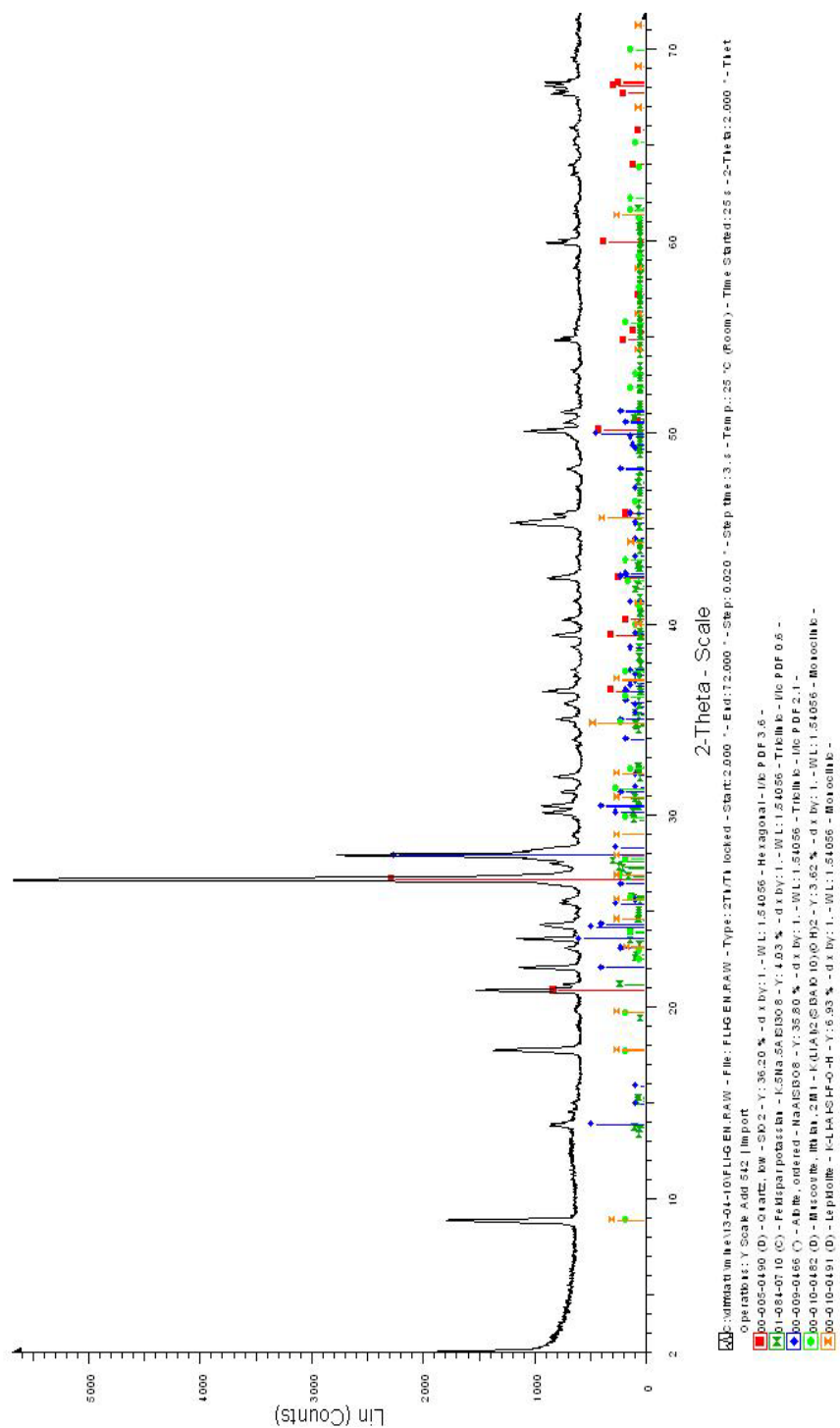


Figura 2.7.b). Difractograma de polvo desorientado del feldespato P

	<b>Caolín B</b>	<b>Caolín M</b>	<b>Feldespatos S</b>	<b>Feldespatos C</b>	<b>Cuarzo</b>
<b>PC</b>	12,75	14,58	0,5	1,46	0,2
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52,3	50,9	69	71	98,5
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,18	0,08	0	0,07	0
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	34,1	34,6	17	16,9	0,77
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,45	0,3	0,15	0,08	0,03
<b>CaO</b>	0,18	0,06	0,5	0,54	0,14
<b>MgO</b>	0,13	0	0,08	0,08	0,01
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	0	0	0	0,73	0
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0	0	2,2	4,8	0
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,51	0,02	11	3,16	0
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0	0	0	1,15	0

*Tabla 2.1. Análisis químico de las materias primas empleadas (%).*

*PC: Pérdida por calcinación a 1000°C.*

## **2.2 Experimental**

### **2.2.1 Fórmulas de porcelanas triaxiales.**

El objeto de estudio de este trabajo es la formación de la fase mullita en formulaciones de porcelana triaxial (cuarzo, feldespato, caolín) (Norton, F.H., 1988), moviéndonos en sistemas descriptibles dentro del diagrama de fases  $\{\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}\}$ . Por añadidura se ha mantenido el compromiso de realizar tanto formulaciones como procesos del modo más similar posible a lo que se podría considerar habitual en la industria cerámica en sentido amplio y en la fabricación de artículos de porcelana en particular.

Las composiciones estudiadas responden a la fórmula general:

Caolín	53%
Feldespato	33%
Cuarzo	14%

A estas composiciones se añade en todos los casos un 0,2% sobre materia seca de desfloculante y un 40%, también sobre materia seca, de agua. El desfloculante empleado es un ácido policarboxílico parcialmente neutralizado en forma de sal sódica, de uso habitual en la industria cerámica. Sobre esta composición genérica se realizan las combinaciones posibles de las distintas materias escogidas dentro de cada grupo: caolines B y M, feldespatos C y S y cuarzos G y P. Con ello obtenemos las formulaciones que se detallan en la tabla 2.2.

FÓRMULA (%)	BGC	BPC	BGS	BPS	MGC	MPC	MGS	MPS
Caolín B	53	53	53	53	-	-	-	-
Caolín M	-	-	-	-	53	53	53	53
Cuarzo P		14	-	14		14	-	14
Cuarzo G	14	-	14	-	14	-	14	-
Feldespató C	33	33	-	-	33	33	-	-
Feldespató S	-	-	33	33	-	-	33	33
Desflo.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

*Tabla 2.2.a. Formulaciones de carga de las porcelanas triaxiales estudiadas. El porcentaje de desfloculante se expresa sobre el total de materia seca.*

	BGC	BPC	BGS	BPS	MGC	MPC	MGS	MPS
PC	7,27	7,27	6,95	6,95	8,24	8,24	7,92	7,92
SiO <sub>2</sub>	64,94	64,94	64,28	64,28	64,20	64,20	63,54	63,54
TiO <sub>2</sub>	0,12	0,12	0,10	0,10	0,07	0,07	0,04	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,76	23,76	23,79	23,79	24,02	24,02	24,06	24,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	0,27	0,29	0,29	0,19	0,19	0,21	0,21
CaO	0,29	0,29	0,28	0,28	0,23	0,23	0,22	0,22
MgO	0,10	0,10	0,10	0,10	0,03	0,03	0,03	0,03
Li <sub>2</sub> O	0,24	0,24	0,00	0,00	0,24	0,24	0,00	0,00
Na <sub>2</sub> O	1,58	1,58	0,73	0,73	1,58	1,58	0,73	0,73
K <sub>2</sub> O	1,31	1,31	3,90	3,90	1,05	1,05	3,64	3,64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,38	0,38	0,00	0,00	0,38	0,38	0,00	0,00

*Tabla 2.2.b. Composiciones químicas de las porcelanas expresadas en óxidos.*

%	BGC	BPC	BGS	BPS	MGC	MPC	MGS	MPS
<b>RO<sub>2</sub></b>	65,06	65,06	64,37	64,37	64,26	64,26	63,58	63,58
<b>R<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	24,03	24,03	24,08	24,08	24,21	24,21	24,27	24,27
<b>RO</b>	0,39	0,39	0,38	0,38	0,26	0,26	0,24	0,24
<b>R<sub>2</sub>O</b>	3,14	3,14	4,63	4,63	2,88	2,88	4,37	4,37
<b>P</b>	0,38	0,38	0,00	0,00	0,38	0,38	0,00	0,00

Rel. Mol.	BGC	BPC	BGS	BPS	MGC	MPC	MGS	MPS
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
<b>R<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,220	0,220	0,223	0,223	0,224	0,224	0,227	0,227
<b>RO</b>	0,006	0,006	0,006	0,006	0,004	0,004	0,004	0,004
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	0,008	0,008	0,000	0,000	0,008	0,008	0,000	0,000
<b>R<sub>2</sub>O</b>	0,045	0,045	0,050	0,050	0,042	0,042	0,048	0,048

*Tabla 2.2.c y d. Composiciones químicas de las porcelanas expresadas como porcentaje en masa de grupos de óxidos (c) y como relación molar frente al SiO<sub>2</sub> (d).*

Con cada una de estas formulaciones se confeccionaron probetas cilíndricas por colaje en molde poroso de yeso, de 5 mm de diámetro y 30 mm de longitud. A estas probetas se les eliminó el agua restante en una estufa a 60°C durante 24 horas y posteriormente se procesaron en ciclos térmicos rápidos y lentos y a cuatro diferentes temperaturas máximas según la tabla 2.3.

Estos ciclos de cocción se determinaron teniendo en cuenta los rangos de temperatura y las velocidades de calentamiento habituales en procesos industriales de fabricación de porcelana.



CICLO	T MÁXIMA
<b>Lento (L):</b> Velocidad de calentamiento: 2°C/min. Mantenimiento a $T_{\max}$ : 180 min.	T1 = 1270°C T2 = 1300°C T3 = 1320°C T4 = 1340°C
<b>Rápido (R):</b> Velocidad de calentamiento: 5°C/min. Mantenimiento a $T_{\max}$ : 90 min.	

*Tabla 2.3. Ciclos de cocción empleados y temperaturas máximas.*

Este planteamiento proporciona un total de 64 muestras: 8 composiciones, 2 velocidades de cocción y 4 temperaturas máximas, lo que constituye nuestra población de estudio. La nomenclatura seguida para identificar cada muestra se expone en la tabla 2.4.

PROCESO		COMPOSICIONES							
Ciclo	$T_{\max}$	BGC	BPC	BGS	BPS	MGCR	MPCR	MGSR	MPSR
<b>RÁPIDO (R)</b>	1	BGCR1	BPCR1	BGSR1	BPSR1	MGCR1	MPCR1	MGSR1	MPSR1
	2	BGCR2	BPCR2	BGSR2	BPSR2	MGCR2	MPCR2	MGSR2	MPSR2
	3	BGCR3	BPCR3	BGSR3	BPSR3	MGCR3	MPCR3	MGSR3	MPSR3
	4	BGCR4	BPCR4	BGSR4	BPSR4	MGCR4	MPCR4	MGSR4	MPSR4
<b>LENTO (L)</b>	1	BGCL1	BPCL1	BGSL1	BPSL1	MGCL1	MPCL1	MGSL1	MPSL1
	2	BGCL2	BPCL2	BGSL2	BPSL2	MGCL2	MPCL2	MGSL2	MPSL2
	3	BGCL3	BPCL3	BGSL3	BPSL3	MGCL3	MPCL3	MGSL3	MPSL3
	4	BGCL4	BPCL4	BGSL4	BPSL4	MGCL4	MPCL4	MGSL4	MPSL4

*Tabla 2.4. Nomenclatura de las muestras de porcelana estudiadas, en función de su composición inicial y el proceso de cocción.*

### **2.2.2 Procesado industrial de porcelanas y tratamiento de las muestras.**

Los distintos pasos de preparación de las probetas reproducen condiciones habituales en el procesado industrial de productos de porcelana. Con ello se pretende que también el producto final obtenido, es decir: cada una de las probetas de porcelana, sea representativo de lo que realmente ocurre en un procesado industrial cerámico.

Por ello todos los resultados que se han obtenido en este estudio, se pueden trasladar a los diversos productos de porcelanas triaxiales que se fabrican actualmente mediante proceso cerámico tradicional, cualquiera que sea el tipo de producto y su utilidad final. Reproducimos el procesado industrial en todas sus características funcionales con la salvedad del volumen de producción, reducido evidentemente a magnitudes manejables en un laboratorio. En cualquier caso se ha procurado tener en cuenta todos los factores que pueden afectar en el medio industrial.

Una vez dosificados los componentes de cada formulación, se añade un 0.2% de desfloculante y 40% de agua sobre la masa total seca. La mezcla se homogeneiza en un molino planetario de bolas durante 30 minutos. En este procesado no se produce prácticamente refinado de los materiales de partida, dadas sus distribuciones granulométricas tal como se muestran en los gráficos 2.1, 2.4 y 2.6.

Con la adición de agua y desfloculante se obtiene una barbotina con características reológicas suficientemente estables para permitir el posterior proceso de colaje, por el que se confeccionan las probetas para cocción.

Para producir un efecto óptimo de mezcla, dado el volumen de la jarra del molino, se dosifican 500 g de materia seca y 200 ml de agua en total, según la receta de la tabla 2.5.

Material	Masa (g)
Caolín	265
Cuarzo	70
Feldespató	165
Agua	200
Desfloculante	1

*Tabla 2.5. Dosificación de componentes para la preparación de las barbotinas de muestra.*

Una vez confeccionadas las barbotinas correspondientes se procede al conformado de las probetas para cocción mediante colaje en moldes de yeso (Dinsdale, 1986). Con el molde empleado obtenemos barritas cilíndricas de 35 mm de largo y 7 mm de diámetro, que se secan en una estufa eléctrica con renovación de aire forzado a 60°C durante 24 horas.

De cada formulación se realizan veinte probetas, de las cuales dieciséis se someten a cocción empleando dos para cada uno de los distintos ciclos previstos y cuatro se reservan preventivamente.

Tras la cocción una de las barritas de cada ciclo se muele en un molino vibratorio de cilindros concéntricos Fritsch Pulverisette 9, con copa, cilindro y anillo revestidos de carburo de wolframio, durante 3 segundos, reduciendo el tamaño de partícula de la muestra total por debajo de 50  $\mu\text{m}$ . Se comprobó previamente que la contaminación de las muestras con el material de revestimiento de los elementos del molino en contacto, todos ellos de carburo de

wolframio, no afecta de forma detectable en los posteriores análisis de difracción de rayos X, base del presente estudio. Este punto no se podía despreciar *a priori* dada la muy elevada dureza de la porcelana.

De la otra barrita de cada ciclo se cortan láminas de 30  $\mu\text{m}$  de espesor con una cortadora de precisión Buheler Isomet, con disco de diamante, que se destinan al estudio por microscopía electrónica. Para favorecer la visibilidad de las especies cristalinas existentes en el seno del vidrio de porcelana (mullita formada y cuarzo no disuelto) se realiza un ataque con ácido fluorhídrico sobre las láminas, con el objeto de disolver parte del vidrio en superficie y dejar al descubierto las fases cristalinas, más resistentes al ácido. Este ataque se realiza sumergiendo las láminas en ácido fluorhídrico al 10% durante dos minutos con agitación constante.

## **2.3 Instrumentación y técnicas instrumentales.**

### **2.3.1 Difracción de rayos X de polvo.**

#### **2.3.1.1 Preparación.**

Para obtener el tamaño de grano adecuado a la técnica, las muestras han sufrido una molienda empleando un molino de cilindros de giro excéntrico Fristch Pulverisette P9, de 50 ml de capacidad, con elementos (contendor, corona y cilindro interno) de metal duro (WC, Co). El molino se carga con 20 g de muestra y el tiempo de molienda es de 3 segundos.

Se ha practicado análisis mineralógico por difracción de rayos X obteniéndose registros de polvo desorientado de muestra total, con carga de muestra siguiendo el procedimiento descrito por Niskanen (1964).

#### **2.3.1.2 Adquisición de datos**

Los registros difractométricos han sido obtenidos en un equipo Bruker D5005, con geometría Bragg-Brentano, del Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia, utilizando radiación Cu K $\alpha$  y monocromador primario, trabajando a 40 Kv, 30 mA, y con rendija de divergencia de 1°, anti dispersión de 1° y sin rendija de previa al detector. Las condiciones de paso angular y tiempos de conteo han sido ajustados según el estudio al que se destinaron los difractogramas. En la Tabla 2.6. se recogen las diferentes condiciones de trabajo en las que se han obtenido los registros y en qué estudio se han aplicado.

Los registros difractométricos efectuados sobre las muestras estudiadas en el presente trabajo son de dos tipos, descritos en la tabla 2.6.

TIPO (FUNCIÓN)	REFLEXIÓN	RANGO (°2 $\theta$ )	PASO (°2 $\theta$ )	TIEMPO (s)
<b>RÁPIDO</b> (Identificación mineralógica)	General	2 – 72	0,05	4
<b>LENTO</b> (análisis microestructural de fases cristalinas en pastas de porcelana)	110	15 – 18	0,02	25
	120, 210	24 – 28		
	001, 220, 111	30 – 36		
	121	40 – 42		

Tabla 2.6. Tipos de registros de difracción de rayos X efectuados.

### 2.3.1.3 Identificación y estimación semicuantitativa.

Para la identificación mineralógica en las muestras estudiadas en el presente trabajo se han empleado los programas EVA, MAINT y SEARCH pertenecientes al sistema DIFFRAC-AT y los programas EVA y MAINT en su versión del sistema DIFFRAC-PLUS.

**EVA** (*evaluation program*). Es el programa básico del sistema. Permite el tratamiento de datos de los registros de DRX y su manipulación mediante otros programas.

**MAINT** (*maintenance program*). Es un programa de gestión de la base de datos PDF. En esta base de datos se incluye el fichero JCP.CAT que contiene la información básica de las fichas del ICDD

**SEARCH**, integrado en EVA como aplicación de búsqueda de picos en la base de datos.

**DIFFRAC-PLUS** Este programa incluye versiones actualizadas de los programas EVA, MAINT y SEARCH funcionando en el entorno de WINDOWS de Microsoft.

La identificación de los minerales se llevó a cabo sobre los difractogramas de polvo desorientado de muestra total empleando el cuarzo como patrón interno para el calibrado de las posiciones angulares. La identificación de la asociación mineral de filosilicatos de la arcilla se completó con los agregados orientados.

Los criterios utilizados en la identificación mineralógica de filosilicatos han sido los expuestos en Warshaw y Roy (1961).

### **2.3.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)**

Se ha llevado a cabo un análisis químico de cada una de las materias primas de partida, comprendiendo:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y PC (pérdida por calcinación). El análisis se ha realizado por medio de fluorescencia de rayos X (FRX) empleando un equipo BRUKER AXS 4100. Utilizamos un generador de rayos X con filamento de Ni a 50 kV y 20 mA. Los cristales analizadores son  $\text{LiF}(220)$ , PET y OVO-55 (W/Si). Emplea un detector de flujo situado en la propia cámara espectrométrica y montado sobre el brazo  $2\theta$  del goniómetro, además de un contador de centelleo externo a la cámara y también montado sobre el brazo  $2\theta$  del goniómetro. La ventana de la cámara hacia el contador de centelleo se cierra con una lámina de mylar de 0.12 mm de grosor. El primero analiza las radiaciones de menor energía ( $< 8 \text{ keV}$ ) y el segundo las de mayor energía ( $> 4 \text{ keV}$ ).

El programa de control del espectrofotómetro y adquisición de datos empleado es el SPECTRA<sup>plus</sup>, suministrado por Bruker AXS y confeccionado por Socabim. Se emplearon calibrados específicos para cada tipo de muestra con patrones certificados.

Las muestras para análisis se preparan por perlado con tetraborato de litio en una relación de 1 a 10 en peso de muestra/fundente. La mezcla en sólido se funde en crisol de platino a 1100°C durante 10 minutos, garantizando la total disolución de la muestra en el vidrio. El fundido se vierte sobre un molde de platino calentado al rojo en un mechero Meker para la formación de una perla de 30 mm de diámetro y unos 3 mm de espesor. Una vez que el fundido se ha repartido correctamente en el molde de platino, este se retira de la llama del mechero para el enfriamiento del vidrio. Cuando se enfría la perla se separa del molde y se guarda en desecador hasta su análisis.

Calibrado	Patrones	
	Denominación	Referencia
Feldespatos	Ball Clay	BCS CRM 348
	Flint Clay	NBS SRM 97 <sup>a</sup>
	High Alumina Sand	NBS SRM 1413
	Obsidian Rock	NBS SRM 278
	Potassium Feldspar	NBS SRM 70 <sup>a</sup>
	Soda Feldspar	NBS SRM 99 <sup>a</sup>
	Silicato Potásico	Santa Cruz Biotechnology SC 272405
Cuarzos	Burnt Refractory Clay	NBS SRM 77 <sup>a</sup>



	Fire Brick	BCS CRM 776-1
	High Purity Silica	BCS CRM 313
	High Purity Silica	BCS CRM 313-1
	Potash Feldspar	BCS CRM 376
	Silica Brick	BCS CRM 314
	Soda Feldspar	BCS CRM 375
Caolines	Argillaceous limestone	NBS SRM 1c
	Ball Clay	BCS CRM 348
	Burnt Refractory Clay	NBS SRM 77 <sup>a</sup>
	Flint Clay	NBS 97 <sup>a</sup>
	Plastic Clay	NBS SRM 98 <sup>a</sup>
	Potash Feldspar	BCS CRM 378
	Soda Feldspar	BCS CRM 375

*Tabla 2.7. Patrones certificados empleados en las calibraciones para el análisis químico por FRX. BCS-CRM: British Chemical Standard-Certified Reference Material. NBS-SRM: National Bureau of Standards-Standard Reference Materials.*

### 2.3.3 Microscopía electrónica

El equipo de microscopía electrónica de emisión de campo (denominado FESEM según el acrónimo en inglés) utilizado para efectuar las observaciones ha sido un Hitachi 4100, trabajando normalmente con un voltaje de 30 Kv y un potencial de extracción de 10 Kve. Previamente a la introducción del porta en el FESEM, las muestras fueron metalizadas con un baño de oro en un metalizador modelo Struers Epovac, con tiempos de metalizado de un minuto.

La adquisición de imágenes en soporte informático fue realizada con el programa EMIP suministrado por Hitachi y disponible en un ordenador conectado al equipo de FESEM.

Las medidas de tamaño de partícula se efectuaron con el programa ImageJ que permite realizar medidas sobre imágenes digitales.

Las muestras de porcelana se prepararon realizando cortes de 30  $\mu\text{m}$  de espesor en las piezas cilíndricas cocidas, son posterior ataque con ácido fluorhídrico, como se indicó en el punto 2.3.5.

### **2.3.4 Determinación de la distribución de tamaños de partícula.**

Para realizar estas medidas se empleó un analizador de tamaño de partícula "Mastersizer 2000", de Malvern Instruments, combinado con el accesorio para muestras en suspensión en un medio líquido "Hydro 2000 SM". Las medidas se realizaron dispersando la muestra en agua desionizada, con tres repeticiones de la medida por muestra y tomando como valor de lectura final el promedio de las tres.

El principio de medida del equipo se basa en la dispersión láser, atendiendo a que las partículas dispersan luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad que es dependiente de su tamaño. La luz dispersada tendrá diferente intensidad según el ángulo de observación y el ángulo de dispersión será dependiente del tamaño de la partícula sobre la que se produce la dispersión. De manera simplificada se puede afirmar que cada partícula dispersará luz frontalmente a un ángulo inversamente proporcional a su tamaño.

El equipo utilizado, atendiendo a las recomendaciones de la norma ISO 13320 para el análisis del tamaño de partícula por difracción láser, emplea la teoría de Mie (Mie, G. 1908).

### **2.3.5 Procesado cerámico**

#### ***2.3.5.1 Preparación y conformado de probetas.***

Como se ha indicado en el epígrafe 4.1 con cada una de las formulaciones se confeccionaron probetas cilíndricas por colaje en molde poroso de yeso, de 5 mm de diámetro y 30 mm de longitud. Se dio un tiempo de colaje suficientemente largo para garantizar la formación de piezas macizas sin ninguna cámara de aire interna que provocaría su rotura durante la cocción. Por el mismo motivo el molde tiene una embocadura troncocónica que se deja llena de barbotina para compensar la disminución de volumen que se produce por la absorción de agua por las paredes de yeso. El llenado del molde debe hacerse de manera cuidadosa para no incluir ninguna burbuja.

#### ***2.3.5.2 Secado.***

El secado de las piezas coladas se efectuó en una estufa eléctrica Selecta Digitronic-TFT, con recirculación de aire forzado y aireación con salida regulable, a 60 °C durante 24 horas.

#### ***2.3.5.3 Cocción.***

La cocción de las piezas colada y secas, con arreglo a los ciclos descritos en la Tabla 2.2, se realizó en un horno eléctrico de laboratorio modelo Gallur MC-1, de 3.2 litros de capacidad, 2.5 kW

---

de potencia y una temperatura máxima de 1450 °C, con elementos calefactores compuestos de barras de carburo de silicio. El control del ciclo de calefacción se realiza mediante un programador electrónico de hasta seis pasos por ciclo. Tanto en el ciclo rápido como en el lento se emplearon solo dos pasos de programación: subida desde temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) a temperatura máxima según se describe en la tabla 2.2 y posterior mantenimiento a temperatura máxima. El tiempo total de calefacción de los ciclos rápidos se establece en unas 6 horas y el de los ciclos lentos en 12 horas. En los dos casos el enfriamiento es no forzado.

## 2.4 Análisis microestructural.

### 2.4.1 Concepto de microestructura en DRX

La base de los procedimientos de análisis microestructural por DRX se fundamenta en que la forma de los perfiles de difracción de un sólido policristalino se encuentra determinada, entre otros factores, por las imperfecciones cristalinas del material. Estas imperfecciones se refieren básicamente a la existencia de *crystalitos* y *microdeformaciones* y reflejan la microestructura cristalina que es posible analizar a partir de los datos de DRX. Examinaremos este concepto con más detalle.

Una característica común a casi todos los cristales *reales* es su imperfección cristalina. Esta circunstancia está originada por varios tipos de defectos cristalinos, siendo las dislocaciones uno de los más importantes. La consecuencia principal de este defecto, por lo que a la DRX se refiere, consiste en dividir el cristal en un *mosaico* de *crystalitos* ligeramente desorientados entre sí (Figura 2.8).

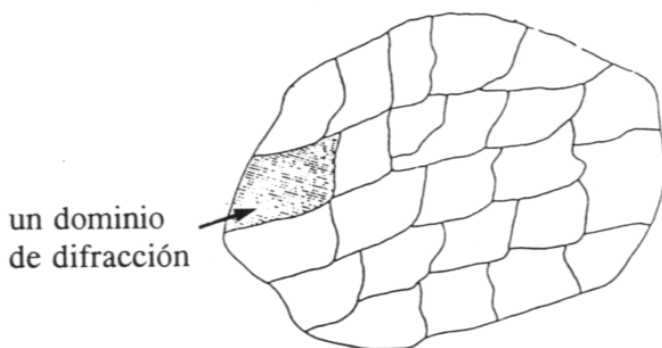


Figura 2.8. Ilustración esquemática del cristal mosaico.

La noción de cristalito es equivalente a la de dominio de difracción coherente. Este concepto se deriva de que, en un cristal real, la periodicidad geométrica perfecta no se extiende a todo el volumen del cristal. En realidad, sólo en el interior de pequeños volúmenes (cristalitos) puede considerarse que existe un orden perfecto. Estos pequeños volúmenes se disponen muy próximos entre sí, separados por material más o menos cristalino, pero no en un perfecto y completo alineamiento. La desorientación entre estas piezas mosaico o subgranos adyacentes es pequeña, tan solo de unos segundos o minutos de arco.

Como consecuencia de esta desorientación entre cristalitos, la ley de Bragg no se satisface exactamente al mismo valor de  $\theta$  para cada uno de ellos, lo que origina el ensanchamiento de los picos de DRX, principalmente cuando los cristalitos tienen un tamaño muy pequeño ( $< 1 \mu\text{m}$ ). En efecto, si imaginamos el cristal mosaico dispuesto de forma que una parte de él esté exactamente en la posición correcta para la difracción, otra parte no estará colocada adecuadamente a menos que se gire un ángulo pequeño. En otras palabras, los cristalitos representan pequeñas unidades cristalinas, o dominios, en las que la DRX se produce de modo coherente. El tamaño típico de los cristalitos puede ser de alrededor de  $1000 \text{ \AA}$ , o menor como es el caso de los minerales de la arcilla.

Por otra parte, la existencia de microdeformaciones, o distorsiones, de la red cristalina en el interior de los dominios, origina también el ensanchamiento de los picos de difracción y afecta a la forma de los perfiles. Estas microdeformaciones consisten en el desplazamiento aleatorio de celdas unidad o grupos de celdas

unidad de sus posiciones ideales. Adicionalmente a éstas pueden existir otras imperfecciones, como irregularidades en la secuencia de apilamiento de los planos atómicos en la red cristalina (*stacking faults*). Tales defectos se denominan en ocasiones *macrodeformaciones*, y pueden conducir a cambios en la forma y/o la posición de los picos de difracción.

Como se verá más adelante, es posible separar la contribución que ambos efectos (tamaño de cristalito y distorsiones de red) producen en los picos de difracción. Así, los métodos de análisis microestructural que utilizan dos o más órdenes de una misma reflexión se basan en que los picos de menor espaciado  $d_{hkl}$  (ángulos mayores) son más sensibles al efecto de las distorsiones que los de mayor  $d_{hkl}$ .

Una reflexión dada  $hkl$  informa sólo acerca de la microestructura en la dirección perpendicular a los planos ( $hkl$ ) (Bertaut, 1950). Por consiguiente, si el material a examinar es anisótropo (en el sentido de que el ensanchamiento de sus perfiles depende de la reflexión), se requiere el análisis de varias reflexiones para una caracterización microestructural más completa.

Se debe a Scherrer (1918) la primera aproximación al problema de extraer del perfil de los picos de difracción información acerca del tamaño de los cristalitos de una muestra. La relación propuesta por Scherrer, que utiliza un solo pico de difracción  $hkl$ , es la siguiente:

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\beta_f \cos\theta} \quad \text{Ec. de Scherrer}$$

donde:

$\langle D \rangle$	=	tamaño medio de cristalito en la dirección normal los planos de la familia hkl
$\lambda$	=	longitud de onda de la radiación (Å)
$\beta_f$	=	anchura integral del pico de difracción corregido del ensanchamiento instrumental (expresado en radianes de $2\theta$ )
$\theta$	=	ángulo de la reflexión considerada
$K$	=	constante cuyo valor depende de: la forma de los cristales, la distribución de tamaños y los índices hkl del plano de difracción

Normalmente se toma  $K = 1$  y se habla entonces de tamaño aparente. El valor de  $\beta_f$  se obtiene a partir de un procedimiento de *deconvolución* que se aplica a la anchura integral experimental y del que se habla más adelante.

La principal limitación de la ecuación de Scherrer consiste en su incapacidad para distinguir el ensanchamiento debido al tamaño de los cristalitos del que es causado por otros factores microestructurales (microdeformaciones, defectos de apilamiento - *stacking faults*-, etc.). Se trata, por tanto, de un procedimiento muy aproximado de estimación de los tamaños promedio de los cristalitos.

Posteriormente, Stokes y Wilson (1944) relacionaron el ensanchamiento de los picos de difracción con las distorsiones de red, dando paso al desarrollo de los distintos métodos de análisis microestructural.



El parámetro de tamaño que se determina en estos métodos se denota generalmente con el símbolo  $\langle D \rangle$ , y representa el valor medio de la longitud de una columna de celdas unidad medido en la dirección perpendicular al plano de difracción, promediado en cada dominio y para toda la muestra difractante. Según el método de cálculo se emplean dos tipo de distribución de tamaños, promediado por superficie y por volumen de cristalito, respectivamente y empleándose una notación distinta,  $\langle D_v \rangle$  y  $\langle D_s \rangle$ , para nombrar los parámetros característicos de la distribución de  $\langle D \rangle$  en la muestra (Wilson, 1963):

$\langle D_s \rangle$ , valor medio de área o *superficie*, puede ser definido como la altura media de las columnas de celdas normales a los planos de reflexión de los cristalitos. Es el parámetro que se determina en el método de Warren y Averbach (1950-1952).

$\langle D_v \rangle$ , valor medio de *volumen*, representa el valor medio de los espesores *aparentes* de los dominios en la dirección normal al plano de reflexión, promediado al volumen total de la muestra difractante. Como espesor aparente se considera la longitud de la columna más larga. Este es el parámetro que se determina en los métodos simplificados de análisis microestructural.

Para una muestra determinada los valores de  $\langle D_v \rangle$  deben ser, en principio, mayores que los de  $\langle D_s \rangle$ .

La morfología de los dominios de difracción ha sido investigada por varios autores, empleando el cálculo de los tamaños de cristalito para varias direcciones cristalográficas como base de

estos estudios. Para obtener la descripción morfológica de los dominios, se han propuesto modelos ideales sobre los que se han ajustado posteriormente las observaciones realizadas en cada caso.

Wilson (1962) utiliza un modelo esférico, relacionando el diámetro (D) de una esfera con el valor de  $\langle D_v \rangle$  (para cualquier valor de  $hkl$ ) según esta expresión:

$$\langle D_v \rangle = 3 \frac{D}{4}$$

En el caso de materiales que presenten dominios de formas no asimilables a esferas, los tamaños de cristalito dependerán de la dirección  $[hkl]$  sobre la que se calculan éstos. Langford y Louër (1982) proponen un modelo cilíndrico, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\langle D_s \rangle = \frac{DH}{D \cos \phi + \frac{4}{\pi} H \sin \phi}$$

siendo D y H el diámetro y la altura del cilindro respectivamente, y  $\phi$  el ángulo entre el vector de difracción y el eje del cilindro.

En la Figura 2.9. puede verse una aplicación del modelo cilíndrico para el caso de polvo de ZnO (simetría hexagonal), cuyos dominios pueden ser asimilados a cilindros (Langford y col, 1986). En este caso se han utilizado los valores de  $\langle D_v \rangle$  calculados a partir de anchuras integrales, indicados por las longitudes de los segmentos. La curva de la Figura 2.9, que define las dimensiones del cilindro

modelo, se ha obtenido por un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados.

En el caso del ZnO, cuyas características microestructurales han sido ampliamente estudiadas por los autores antes citados (Louër y col., 1984; Langford y col., 1993; Louër y col., 1983), la morfología de los cristalitas también podría ajustarse a prismas hexagonales. Consecuentemente se han propuesto expresiones similares a las anteriores basadas en el modelo de prisma hexagonal (Vargas y col., 1983; Kojdecki, 2000).

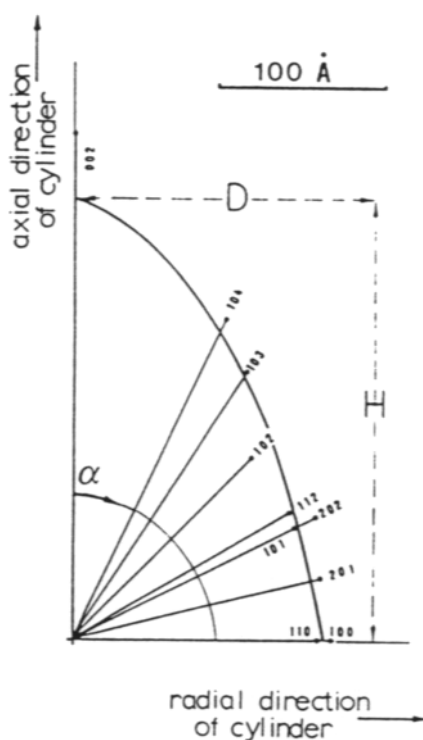


Figura 2.9. Diagrama polar de tamaños de cristalito  $\langle D_v \rangle$  frente a  $\alpha$  (ángulo entre el eje del cilindro y el vector de difracción) (según Langford y col., 1993).

Conviene insistir en la noción de cristalito que se ha expuesto más arriba, y su significado en relación con términos como grano o partícula. En este sentido, podría decirse que los cristalitos son las partículas que *ven* los rayos X. El empleo de otras técnicas de caracterización (TEM, BET, etc.) puede -aunque no necesariamente- conducir a dimensiones de partícula diferentes a las que puedan calcularse a partir de medidas de DRX. Esto implica que el significado del término partícula difiere según la técnica empleada.

La comparación de los resultados obtenidos por observación directa, mediante TEM o HREM, con los que ofrecen los métodos de análisis microestructural por DRX aparece con alguna frecuencia en la bibliografía consultada. En general se constata que las medidas obtenidas por DRX resultan ser a menudo inferiores que las que ofrecen técnicas microscópicas. Esto puede deberse, en el caso de materiales que presenten cristalitos aislados (Auffrédic y col., 1982, Fig. 1) al hecho de que las medidas por DRX representan valores medios, o bien a la existencia de partículas divididas en cristalitos.

Por ejemplo, Louër y col. (1984), en un estudio sobre el ZnO formado por transformación térmica de  $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ , deducen la existencia de cristalitos agregados en forma de racimos (*clusters*). Las dimensiones de estas partículas, observadas mediante TEM, resultaron ser consecuentemente mayores que las de los cristalitos. Por otra parte, según estos autores, parecen coexistir dos procesos paralelos durante la formación del ZnO: por un lado el crecimiento de partícula, y por otro el crecimiento de cristalito. Las diferentes velocidades de ambos procesos pueden ser comparadas examinando los valores del área superficial específica medidos para

las partículas (mediante BET) y los calculados para los cristalitos (mediante un modelo de prisma hexagonal).

Es relativamente frecuente la comparación de tamaños aparentes de cristalito, con tamaños observados en microscopía electrónica (bien correspondan a cristalitos, a *clusters* o asociaciones). Comparaciones que se utilizan para inferir mecanismos de crecimiento cristalino a escala de cristalito y de partícula (Sainz y col., 97; Serrano y col., 98; Sainz y col., 00; Gubicza y col., 00).

No obstante, en algún caso particular las dimensiones de los cristalitos calculadas por DRX superan a las observadas mediante técnicas microscópicas. Nadeau y col. (1984), midieron partículas individuales de esmectita en fotografías de HREM, resultando de un espesor de 10 Å, mientras que el valor calculado por DRX era de unos 90 Å (en agregados orientados). Esta discrepancia se explicó suponiendo que en la preparación de los agregados, las partículas de 10 Å pueden disponerse apiladas de tal forma que puedan originar una difracción coherente. Los citados autores llaman a este efecto *difracción de interpartícula*.

En otros casos, se ha podido comprobar una buena correlación entre datos de DRX y datos de TEM (Ji y col., 1993). Sin embargo, las observaciones mediante TEM ofrecen una descripción bidimensional de los cristalitos y a una escala muy local en relación con el volumen total de la muestra, mientras que la caracterización microestructural por DRX permite una descripción tridimensional y calculada sobre un volumen de muestra estadísticamente representativo de la muestra total.

## 2.4.2 Descripción de los perfiles experimentales de DRX

La condición de difracción por una familia de planos reticulares ( $hkl$ ) viene expresada por la ley de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

Un haz estrictamente monocromático al incidir sobre una familia de planos reticulares separados una distancia  $d_{hkl}$  origina un haz difractado siempre que se cumpla la ecuación anterior, debiéndose verificar tres condiciones:

- (1) Dimensiones del cristal consideradas infinitas con relación a la distancia entre dos centros de difracción adyacentes.
- (2) Estructura del cristal con un orden tridimensional perfecto.
- (3) La fuente puntual emite rayos X monocromáticos de longitud de onda  $\lambda$ .

En el supuesto de que las tres condiciones se cumpliesen, la teoría de la difracción de rayos X predice que los picos correspondientes presentarían una anchura extraordinariamente pequeña (apenas unos segundos de arco). Por el contrario, el incumplimiento de alguna de las tres condiciones producirá el ensanchamiento de los picos de difracción.

En condiciones experimentales reales se incumplen las tres condiciones anteriores. Ya hemos visto más arriba que la existencia de cristalitos (de dimensiones muy pequeñas, inferiores a  $1\ \mu\text{m}$  en la mayor parte de los casos) y de microdeformaciones implica el no cumplimiento de las dos primeras condiciones. En cuanto a la

condición (3) tampoco se cumple. En efecto, sea cual sea el sistema de monocromatización y colimación de los rayos X que se emplee, ningún haz de rayos X incidente sobre un cristal es perfectamente monocromático, si no que se tendrá un pequeño intervalo de longitudes de onda formando parte del haz. Diferenciando la ecuación de Bragg, tenemos dicho intervalo de magnitud infinitesimal:

$$d\lambda = 2 d_{hkl} \cos \theta d\theta$$

de aquí se tiene:

$$d\theta = \frac{d\lambda}{2 d_{hkl} \cos \theta}$$

Esto significa que asociado a  $d\lambda$  tenemos un pequeño intervalo en torno a  $\theta$ ,  $d\theta$ , para el que se verifica la ecuación de Bragg. Así, el total de la energía difractada por un cristal no queda concentrado en un valor puntual del ángulo de difracción, sino distribuido en torno a él, lo que evidentemente origina un ensanchamiento del perfil del pico. Unido a este efecto, otros factores relacionados con la disposición geométrica del difractómetro causan también el ensanchamiento de los picos de difracción.

En resumen, el perfil experimental de un pico de DRX, viene determinado por tres componentes:

- a) El perfil intrínseco del material, originado por sus características microestructurales.
- b) El perfil originado por la distribución espectral de la radiación emitida por el aparato de difracción.

- c) El perfil causado por las aberraciones geométricas del aparato de difracción.

Es habitual recoger las contribuciones de las componentes b) y c) en una *función de forma instrumental* denotada como  $g(x)$ , siendo  $x = 2\theta$ . De la misma forma, la función que recoge la contribución intrínseca del material, esto es, el perfil *real* de la muestra se denomina  $f(x)$ , mientras que el perfil *observado*, queda representado por la función  $h(x)$ . En términos matemáticos, estas tres funciones están relacionadas por un *producto de convolución* (Wilson, 1963; Warren, 1969):

$$h(x) = g(x)*f(x)$$

(el símbolo \* representa la operación de *convolución*)

Taupin (1973) y Parrish, Huang y Ayers (1976) expresan la función  $g(x)$  como el producto de convolución de la contribución de dispersión espectral ( $W$ ) con la originada por las aberraciones instrumentales ( $G$ ). La función  $h(x)$  que define el perfil experimental de un pico de difracción es entonces:

$$h(x) = (W*G)*f(x) + \text{fondo}$$

La posterior utilización de los perfiles de obtenidos mediante difracción de rayos X de polvo requiere determinar con precisión las posiciones de los picos y sus intensidades, así como el ensanchamiento y la forma que presentan. Esta información queda recogida en los datos básicos de medida obtenidos experimentalmente en los perfiles de difracción y puede expresarse para su uso distintas formas:



Los dos parámetros de posición más empleados son el ángulo  $2\theta_p$ , para el que la intensidad del perfil es máxima, y el centro de distribución (o centroide), cuya expresión es:

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta) I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

Las medidas precisas de  $2\theta_p$  son utilizadas en la identificación de fases, indexación del registro de DRX, etc.

Otro descriptor utilizado en el análisis de los picos de difracción es el área de pico, que está definido por la integral de la intensidad respecto del ángulo de difracción, lo que matemáticamente representa la superficie que delimita el perfil de difracción con relación a la línea de fondo, siendo su expresión:

$$I_{\text{int}} = \int I(2\theta) d(2\theta)$$

Sus valores relativos están relacionados con la naturaleza de los átomos y sus posiciones en la red, y se utiliza en análisis estructural.

La medida del ensanchamiento de los picos de difracción es realmente un indicador de la dispersión de la distribución de intensidad frente al ángulo de difracción y se emplea especialmente en la determinación del tamaño de cristalito y de otras propiedades microestructurales. Los parámetros más empleados que describen esta característica son la *anchura a media altura* y la *anchura integral*.

La anchura a media altura, introducida por Scherrer, se determina midiendo directamente la anchura del perfil en la posición correspondiente a la mitad de la altura del pico estimada en relación con la línea de fondo. Se simboliza habitualmente por FWHM (iniciales de Full-Width at Half-Maximum), aunque se utiliza también la notación  $2\omega$ ,  $H$ , o  $\Gamma$  para referirse a este parámetro.

La anchura integral, introducida por Laue, se denota como  $\beta$ , y se define según la expresión:

$$\beta = \frac{I}{I_p} \int I(2\theta) d(2\theta)$$

(siendo  $I_p$  la intensidad máxima del pico)

El valor de  $\beta$  para un pico equivale a la anchura de un rectángulo que tuviese el mismo área y altura que el perfil de difracción. Como se verá más adelante, el empleo de  $\beta$  es más adecuado en la caracterización microestructural, y su análisis es la base de varios métodos ideados para este fin.

Existen otros parámetros de dispersión, como la varianza del perfil (Wilson, 1962) aunque son mucho menos empleados.

Desde los primeros estudios sobre análisis de perfil en DRX, se puso de manifiesto la necesidad de describir adecuadamente la forma de los perfiles de difracción. En particular, algunos procedimientos de análisis microestructural como el método de Williamson y Hall (1953) basan sus ecuaciones en suposiciones acerca de la forma de los perfiles. En este sentido los perfiles de difracción se han intentado describir fundamentalmente mediante dos funciones: la función de Cauchy (o de Lorentz) y la función de Gauss

(Figura 2.10.). Las curvas simétricas que generan estas dos funciones se ajustan notablemente a los perfiles de DRX, por lo que se han utilizado ampliamente (Klug y Alexander, 1974).

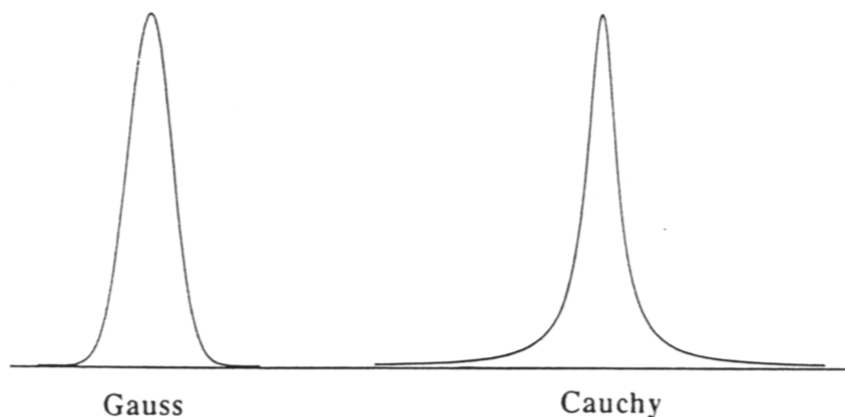
Las expresiones matemáticas de las distribuciones de Cauchy-Lorentz y Gauss son respectivamente:

$$C(x; x_0, \beta) = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{\beta}{(x-x_0)^2 + \beta^2} \right] \quad \text{Cauchy}$$

$$G(x; x_0, \beta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta^2}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\beta^2}} \quad \text{Gauss}$$

donde  $x_0$  es el parámetro que especifica la ubicación del pico de la distribución, y  $\beta$  es el parámetro de escala que especifica la anchura a media altura (HWHM).

Si tenemos en cuenta los perfiles reales  $f(x)$ , estas dos curvas representan las formas características del ensanchamiento producido por efectos microestructurales extremos. Según Langford (1978), entre otros, la función de Cauchy describe adecuadamente un perfil  $f(x)$  cuando su ensanchamiento se debe al efecto de los tamaños de cristalito. Por otra parte, si el ensanchamiento está causado por las distorsiones, el perfil  $f(x)$  ajusta mejor a una curva de Gauss. En el caso de que ambos efectos concurren, el perfil de difracción definirá una curva que podrá describirse mediante la composición de las dos funciones citadas. Por ello, las funciones de Gauss y de Cauchy se conocen como *funciones base* en el ámbito de los procedimientos de ajuste de perfil.



*Figura 2.10. Curvas de Gauss y de Cauchy, trazadas con el mismo valor de  $\beta$ .*

En cuanto a los perfiles  $g(x)$ , la experiencia acumulada en difracción de polvo de rayos X, muestra que a bajos ángulos ( $2\theta < 90^\circ$ ) éstos ajustan a funciones de Gauss. Para ángulos mayores, el perfil  $g(x)$  es de tipo lorentziano (debido a que el efecto de la dispersión de  $\lambda$  predomina sobre otros factores instrumentales y geométricos).

Los perfiles de difracción experimentales presentan frecuentemente formas asimétricas. En estos casos pueden emplearse para describir los perfiles determinadas funciones capaces de generar curvas asimétricas. La asimetría de los picos está causada principalmente por efectos instrumentales, que abordaremos a continuación.

El perfil instrumental,  $g(x)$ , se determina en la práctica mediante el empleo de muestras patrón muy cristalinas. Los registros de difracción originados por estas muestras presentan un ensanchamiento debido a las características microestructurales del

material, que puede considerarse despreciable. Como veremos más adelante, es ineludible cuantificar la contribución instrumental que afecta a los perfiles experimentales de una muestra sobre la que se pretende realizar un análisis microestructural.

Los materiales que pueden emplearse como patrones para determinar la contribución instrumental deben reunir una serie de requisitos:

- Tamaño de cristalito grande, superior a  $1\mu\text{m}$ . De acuerdo con la teoría cinemática de la difracción, para dominios de difracción de este tamaño, la anchura de los máximos de difracción es mucho menor (del orden de las milésimas de grado en  $2\theta$ ) que la anchura instrumental.
- Amplia distribución angular de los picos intensos.
- Elevada cristalinidad. Picos intensos y sin superposición.
- Homogeneidad y pureza química.
- Fácilmente disponible, no tóxico, estable.
- Estructuralmente libre de tensiones y microdeformaciones.

Algunos de los materiales usados como patrones son:  $\text{SiO}_2$ , Si,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LaB}_6$  y  $\text{ZnO}$ . También puede emplearse como patrón una muestra perfectamente cristalizada de la misma composición química que el producto a analizar.

Como se ha dicho, el perfil  $g(x)$  viene determinado por la distribución espectral de la radiación empleada ( $W$ ) y por las contribuciones instrumentales ( $G$ ). El efecto que tiene sobre el perfil la distribución espectral depende lógicamente del grado de monocromatización de la radiación. Si se utiliza radiación  $K\alpha$  no

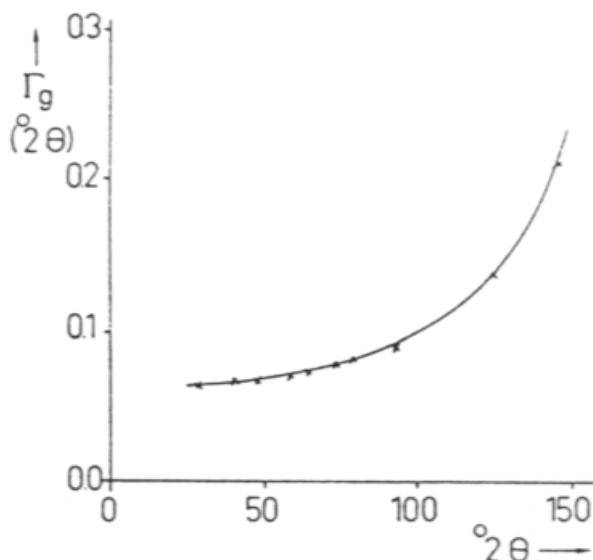
monocromática, la presencia de la componente  $K\alpha_2$  produce un ensanchamiento asimétrico de los perfiles.

En cuanto a las contribuciones instrumentales, pueden considerarse básicamente las siguientes (Snyder, 1993):

1. Anchura de la fuente de rayos X. En un difractómetro convencional, la fuente de radiación es el foco lineal de un tubo de rayos X. Se entiende por anchura efectiva de la fuente la dimensión de la proyección de este foco lineal en el plano normal al eje de rotación del goniómetro. Este factor produce un ensanchamiento de los perfiles simétrico e independiente del ángulo. Sus efectos pueden reducirse utilizando rendijas de divergencia más estrechas.
2. Muestra plana. Para mantener estrictamente la condición de focalización de Bragg-Brentano, la muestra debería curvarse progresivamente para seguir al círculo de focalización. Como la muestra es plana, esta condición no se cumple, y la imperfecta focalización origina un ensanchamiento asimétrico de los perfiles, principalmente a bajos ángulos
3. Divergencia axial del haz incidente. El haz primario de rayos X tiene una considerable divergencia lateral, en la dirección del eje de rotación del goniómetro. Esta divergencia tiende a ensanchar el haz en el plano de focalización, produciendo una sustancial asimetría en el perfil, particularmente para valores angulares extremos ( $< 20^\circ 2\theta$  y  $> 160^\circ 2\theta$ ). Este efecto puede corregirse mediante el empleo de rendijas de Soller.

4. Penetración de los rayos X en la muestra. Según disminuye el coeficiente de absorción,  $\mu$ , de una muestra, el haz de rayos X penetra más profundamente, de manera que la superficie de difracción efectiva se aleja del círculo de focalización. Este factor introduce una asimetría en los perfiles para materiales con bajo coeficiente de absorción.
5. Rendija receptora. La anchura de la rendija de recepción del haz difractado determina la intensidad de la reflexión, de tal forma que cuanto más ancha sea la rendija mayor será la intensidad del pico. Sin embargo, el incremento en la apertura de la rendija provoca un ensanchamiento en los perfiles que se traduce en una pérdida de poder resolutivo. Este ensanchamiento es simétrico e independiente del ángulo de difracción.

La anchura y los parámetros de forma de los perfiles  $g(x)$  varían suavemente con  $2\theta$  o  $d^*$ . Para un difractómetro convencional, la variación típica en el valor de FWHM (que puede obtenerse empleando un material patrón) es la que muestra la Figura 2.11. La curva presenta un mínimo poco acusado en torno a los  $40^\circ 2\theta$ , y a partir de este valor las anchuras se incrementan, gradualmente para valores angulares intermedios, y de forma rápida para ángulos altos.



*Figura 2.11. Función de resolución instrumental para un difractómetro convencional con radiación estrictamente monocromática ( $\text{Cu K}\alpha_1$ ) obtenida a partir de una muestra estándar de  $\text{BaF}_2$ . (según Louër y Langford, 1988).*

Esta variación es indicativa de la resolución instrumental, y se describe habitualmente utilizando la ecuación de Caglioti y col. (1958), inicialmente empleada en el ámbito de la difracción de neutrones:

$$(\text{FWHM})^2 = U \cdot \text{tg}^2\theta + V \cdot \text{tg}\theta + W$$

Los parámetros  $U$ ,  $V$  y  $W$  son característicos del dispositivo instrumental empleado y de la fuente de radiación.

Por todo lo anterior, queda claro que el perfil real del pico de difracción  $f(x)$ , correspondiente exclusivamente a la muestra difractante y representativo de las imperfecciones estructurales de



ésta, no puede obtenerse directamente perfil de difracción tal como se obtiene experimentalmente. Este perfil se encuentra deformado por las condiciones instrumentales, cuyos efectos se representan por  $g(x)$ .

Consecuentemente, el análisis del perfil real de un pico de difracción no puede realizarse sin efectuar previamente una separación de ambas contribuciones, microestructurales e instrumentales, que permita restituir el perfil  $f(x)$  a partir de  $h(x)$  y  $g(x)$ . La operación que permite efectuar esta separación se conoce con el nombre de deconvolución. Se han descrito distintos procedimientos de deconvolución que son comentados en el siguiente apartado.

### **2.4.3 Tratamientos previos de los perfiles de difracción**

La realización de un análisis microestructural empleando técnicas de difracción de rayos X sobre muestras de polvo desorientado puede desglosarse, de manera esquemática, en tres etapas:

- a) obtención de los registros de DRX
- b) corrección de los perfiles experimentales
- c) cálculo de parámetros microestructurales

Si bien la etapa c es la más importante y compleja del proceso, la adecuada realización de las dos primeras resultará decisiva para la obtención de resultados correctos al final del análisis.

En este apartado comentaremos aspectos de interés relativos a los procedimientos implicados en las etapas a) y b).

Las condiciones experimentales empleadas en la obtención de los registros de DRX son de gran importancia, y conciernen principalmente a la preparación de la muestra y a las condiciones de medida. Si nos centramos en el segundo aspecto, hay que indicar que el análisis de perfil en difracción de polvo requiere, fundamentalmente, obtener registros de elevada calidad.

La calidad de un registro está relacionada con la precisión en las medidas, tanto de la posición de los picos como de las intensidades, siendo estas últimas fundamentales ya que definen el perfil de difracción. La precisión en la medida de la intensidad se considera óptima cuando la varianza estadística del registro de cuentas es despreciable en relación con otras fuentes de error (Hill, 1993). Si, como es habitual, el registro de difracción se realiza en modo discontinuo, tomando datos de intensidad a incrementos angulares determinados (lo que se denomina paso a paso), la precisión mejora aumentando el número de cuentas acumuladas en cada paso y el número total de pasos en el rango angular considerado. Como recomendación práctica para conseguir un nivel adecuado de precisión, puede considerarse que las condiciones de medida han de ajustarse de tal modo que el máximo del pico sobrepase  $10^4$  cuentas (Plevert, 1990). Las condiciones necesarias para el cumplimiento de esta sugerencia dependerán, lógicamente, del material a estudiar. El ajuste principal que podemos realizar es el tiempo de adquisición de datos a cada ángulo.

Respecto a las correcciones que hay que aplicar a los perfiles, las principales a tener en cuenta son:

- a) eliminación de  $K\alpha_2$
- b) correcciones de efectos instrumentales
- c) eliminación del fondo.
- d) Obtención del perfil experimental o deconvolución.

Comúnmente, en los aparatos de difracción comerciales, se emplea como radiación incidente la correspondiente a la mínima longitud de onda del espectro característico del metal que compone el cátodo del tubo de rayos X. Esta radiación corresponde a la transición electrónica del nivel de energía K a los niveles inferiores permitidos L y M y, por tanto, es en realidad la combinación de dos radiaciones puras:  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ . La contribución de la componente  $K\alpha_2$  de la radiación X al perfil de difracción experimental se traduce en efectos indeseables como son la deformación del pico, su ensanchamiento y su desplazamiento a ángulos mayores. Estas contribuciones pueden evitarse si se emplea monocromador en el difractómetro, de manera que se utilice solamente la radiación de un intervalo de longitud de onda estrecho en el que solo se tenga la componente  $K\alpha_1$ . Cuando esto no es posible o es desaconsejable por la drástica reducción de la energía emitida por el tubo de rayos X, circunstancia bastante común, entonces hay que trabajar con el característico doblete  $K\alpha$  (1+2). En estas condiciones, la eliminación del ensanchamiento producido por  $K\alpha_2$  puede hacerse mediante procedimientos de cálculo específicos (Delhez y Mittemeijer, 1975) o, más habitualmente, mediante la utilización de técnicas de ajuste de perfil que ofrecen otro modo de eliminar la contribución de  $K\alpha_2$ . En

este caso, el perfil estudiado se ajusta a dos picos, el originado por  $K\alpha_1$  (que aparece a un valor de  $2\theta$  inferior) y el originado por  $K\alpha_2$ .

La corrección de factores dependientes de  $\theta$ , como el factor de Lorentz y el de polarización, también ha de ser considerada. El Factor de Lorentz viene provocado por el hecho de que el haz de radiación empleado no es monocromático. Es más, no siquiera es estrictamente un haz paralelo, si no que presenta cierta divergencia. El factor de polarización, por otro lado, se debe a que la radiación difractada o dispersada es polarizada. El ensanchamiento producido por ambos factores en conjunto es relativamente pequeño para valores de  $2\theta$  menores de  $30^\circ$ , siendo en cambio notorio para reflexiones correspondientes a valores angulares elevados (Delhez y col., 1977).

La correcta estimación de la línea de fondo del registro es determinante en la calidad de los datos obtenidos. Generalmente la línea de fondo se elimina suponiendo una variación lineal de ésta con  $2\theta$ . La sobreestimación del fondo puede conducir al truncamiento del perfil, originando errores importantes. En el análisis de Fourier de los perfiles, uno de estos errores es el llamado “efecto gancho” (*hook effect*) (Young, Gerdes y Wilson, 1967). Los métodos matemáticos de ajuste de perfil obvian este problema en gran medida, ya que el análisis se hace sobre el perfil modelado, esto es, sobre la función analítica que sustituye al perfil experimental y en el que el fondo también queda definido.

En cuanto a los procedimientos de deconvolución, hay que indicar que constituyen un paso previo ineludible en todos los métodos de análisis microestructural.

Existen varios procedimientos de deconvolución que pueden clasificarse en dos grupos generales: los que utilizan transformadas de Fourier y los que utilizan las anchuras integrales ( $\beta$ ) de los perfiles de difracción.

En el primer grupo también denominado de “*deconvolución rigurosa*”, atendiendo a que en su aplicación se emplea el conjunto completo de intensidades registradas del perfil, cabe citar tres métodos principalmente:

**a) Método de Stokes.**

El método de Stokes (Stokes, 1948), permite obtener los coeficientes del desarrollo de Fourier de  $f(x)$  para de esta forma sintetizar el perfil de difracción real. Para ello emplea relaciones derivadas de las propiedades de las transformadas de Fourier, siendo los datos de partida:

$H_r, H_i$  = coeficientes de Fourier del coseno y del seno correspondientes al perfil experimental  $h(x)$ .

$G_r, G_i$  = coeficientes de Fourier del coseno y del seno correspondientes al perfil instrumental  $g(x)$ .

**b) Método iterativo de Ergun.**

Este método (Ergun, 1968) procede por convoluciones sucesivas. Teniendo en cuenta que el producto de convolución es:

$$h = g * f$$

Ergun define un incremento  $U_n$  tal que:

$$U_n = h - (g * f_n)$$

donde  $h$  se toma como valor inicial de  $f$ .

La iteración termina con la relación

$$f_{n+1} = f_n + U_n$$

que se aproxima al perfil real tras el cumplimiento de un criterio de convergencia.

### c) **Método Louër-Weigel-Louboutin (LWL).**

Este método se fundamenta en la manipulación del producto de convolución,  $h(x) = g(x) * f(x)$ , tratándolo como un sistema de ecuaciones lineales cuya solución se alcanza con la *estabilización* del operador de convolución (Louër, Weigel y Louboutin, 1969)

Por último, los procedimientos de deconvolución que utilizan anchuras integrales son característicos de los llamados métodos simplificados de análisis microestructural, cuyos fundamentos se describen más adelante en este mismo capítulo.

## **2.4.4 Métodos de análisis microestructural**

### **2.4.4.1 Introducción.**

Los métodos de análisis microestructural convencionales más utilizados en ciencias de materiales se incluyen esquemáticamente en dos grupos: métodos basados en series de Fourier y métodos simplificados.

Dentro del primer grupo, el método de Warren y Averbach (1950,1952), surgido originalmente en el estudio de los defectos cristalinos de metales trabajados en frío, es el más conocido de estos procedimientos. El análisis microestructural que lleva a cabo dicho método no presupone una forma determinada para los perfiles de

difracción, al contrario de los requisitos que, en este sentido, caracterizan otros métodos. Para separar los efectos microestructurales de tamaño de cristalito y de distorsión reticular, el método utiliza los picos de dos órdenes de una misma reflexión. La aplicación de este método permite obtener distribuciones de los tamaños de cristalito y de las distorsiones de red en la muestra. Generalmente se considera que este método, combinado con el procedimiento de deconvolución de Stokes (1948), es el que ofrece resultados más precisos, siempre y cuando se realicen las oportunas correcciones. Posteriormente, van Berkum y *col.* (1993) han revisado el campo de aplicabilidad del método de Warren y Averbach. Según estos autores este método es aplicable sólo en aquellas muestras que presentan una distribución de distorsiones aproximadamente gaussiana.

Por otra parte, se han desarrollado también métodos de Fourier que emplean únicamente un pico para el análisis (Gangulee, 1974; Mignot y Rondot, 1977; Eberl y *col.*, 1996). Esto supone una ventaja, ya que en ocasiones la utilización de dos picos no es posible. Sin embargo, en contrapartida, la separación de los efectos microestructurales mediante estos métodos exige asumir hipótesis iniciales acerca de la forma de los perfiles de difracción, postulándose que los perfiles reales se ajustan a funciones de **Gauss** para los efectos de distorsión, y a funciones de **Cauchy** para los efectos de tamaño.

El segundo grupo de métodos de análisis estructuras, los denominados “*simplificados*” o “*de anchura de pico*”, se caracterizan por la facilidad de su ejecución, ya que se basan en

la manipulación directa de los parámetros que definen la anchura de los picos (FWHM,  $\beta$ ) para acceder a la información microestructural. Ninguno de estos métodos permite obtener una distribución de tamaños de cristalito y distorsiones de red. El parámetro de tamaño que se obtiene es  $\langle D_v \rangle$ , mientras que el correspondiente a las distorsiones,  $\epsilon$ , representa el límite superior de éstas.

Dentro de estos procedimientos, los más conocidos son los métodos de Williamson y Hall (1953) y de la función de Voigt (Delhez y col., 1982; de Keijser y col., 1982-1983). El primero de ellos (que puede considerarse una simplificación del método de Warren y Averbach) utiliza al menos dos órdenes de una misma reflexión para el análisis, mientras que el segundo sólo precisa de un pico.

Se han descrito otros procedimientos de análisis microestructural que no pueden incluirse en ninguno de los dos grupos de los que hemos hablado hasta ahora. Así, Huang y Parrish (1975), entre otros, propusieron un procedimiento basado ajustar los perfiles experimentales a funciones analíticas hasta obtener errores residuales mínimos. Este ajuste se hace considerando al perfil experimental como la convolución de efectos instrumentales y efectos microestructurales según la expresión ya vista:

$$h(x) = (W * G) * f(x) + \text{fondo}$$

La función instrumental  $W * G$ , se modela previamente a partir de distintos patrones cuyas reflexiones abarcan un amplio intervalo de  $2\theta$ . El perfil real de la muestra, se obtiene por convolución con  $W * G$  de la función real,  $f(x)$ , lo que ofrece un mejor ajuste del perfil calculado con el observado experimentalmente.

Un procedimiento similar al descrito ha sido aplicado por Enzo y col. (1988) y por Benedetti y col. (1988). Estos últimos autores han

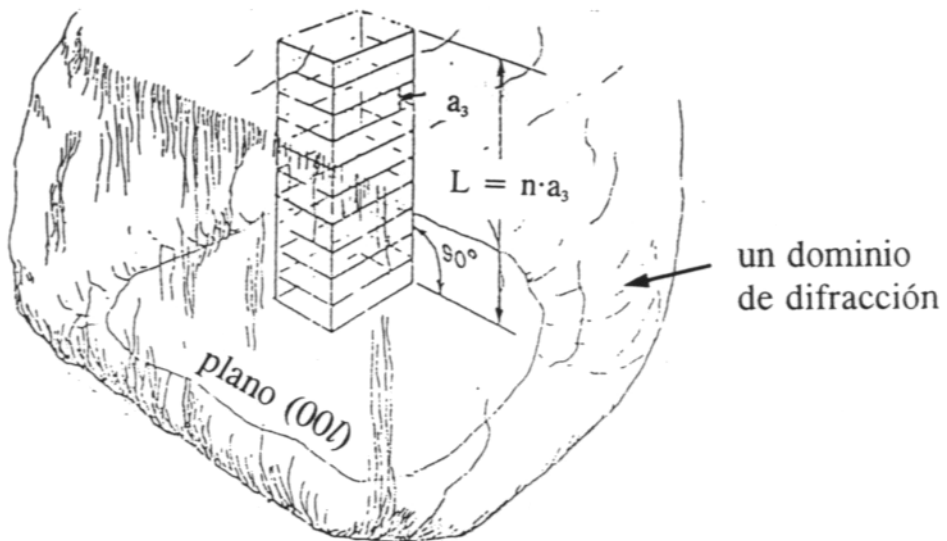


comparado los resultados obtenidos por el método tradicional de Warren y Averbach con los que ofrece el empleo de anchuras integrales, encontrando una buena correlación entre ambos.

#### **2.4.4.2 Método de Warren y Averbach**

Para ilustrar el sentido físico del procedimiento que vamos a describir, considérese la Figura 2.12, en la que se representa esquemáticamente una columna de celdas en un dominio de difracción. Como ya se ha indicado, el ensanchamiento de los picos de difracción sólo puede ser originado por la longitud del dominio en la dirección perpendicular a los planos difractantes. Esta longitud o espesor puede describirse como la longitud promedio de las columnas de celdas perpendiculares al plano de difracción, que por conveniencia matemática se toma en todos los casos como el plano (00 $l$ ). De este modo, cada reflexión de un cristal de cualquier simetría puede ser considerada del tipo 00 $l$ . Esta condición, que puede conseguirse con una transformación apropiada de los ejes cristalográficos, no afecta a la aplicación general del método.

El análisis microestructural de este método no supone una forma determinada para el perfil de difracción como ocurre en otros casos y además permite obtener datos de tamaño de cristalito y de distribución de distorsiones de red.



*Figura 2.12. Esquema de una columna de celdas unidad perpendiculares al plano (00l) en un dominio de difracción.*

Warren y Averbach representan el perfil de un pico de difracción mediante la serie de Fourier siguiente:

$$P(2\theta) = \frac{KNF^2}{\sin^2 \theta} \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} (A_n \cos 2\pi n h_3 + B_n \sin 2\pi n h_3)$$

siendo:

- P(2θ): distribución de intensidades correspondiente a la reflexión (00l)
- K: Constante dependiente de θ.
- N: Número total de celdas en el volumen irradiado.
- F: Factor de estructura.

$A_n, B_n$ : Coeficientes de Fourier.

$h_3$ :  $2a_3 \sin \theta / \lambda$

$a_3$ : longitud de celda en la dirección cristalográfica (00l)

En esta expresión,  $n$  es el número armónico de los coeficientes de Fourier y físicamente representa el número de celdas existentes en una columna, de forma que la longitud de ésta será  $L = na_3$ .

El desarrollo teórico del método muestra que los coeficientes de Fourier  $A_n$  contienen información relativa al tamaño de los cristalitos y a las distorsiones reticulares. En efecto, se encuentra que estos coeficientes son el producto de dos términos; un coeficiente de tamaño  $A_n^S$ , y un coeficiente de distorsión  $A_n^D$ :

$$A_n = A_n^S \cdot A_n^D$$

El coeficiente  $A_n^S$  es independiente del orden  $l$  de la reflexión, al contrario de lo que ocurre con el coeficiente de distorsión  $A_n^D$ :

$$A_n^S = \frac{N_n}{N_3}$$

$$A_n^D = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$$

En estas expresiones:

$N_n$ : número promedio de pares de celdas, en la dirección  $a_3$ , separadas por  $n$  celdas en la misma

columna.

$N_3$ : número promedio de celdas por columna en la dirección  $a_3$ . Si  $N$  es el número total de celdas en la muestra, y  $N_{col}$  es el número de columnas,  $N_3 = N/N_{col}$ . (Representa la dimensión media del dominio en celdas unitarias.)

$Z_n$ : magnitud asociada a los desplazamientos, en la dirección perpendicular al plano (00 $l$ ), que pueden afectar a las posiciones de las celdas en una columna. Así, el producto  $Z_n a_3$  es la diferencia entre los desplazamientos de dos celdas separadas por  $n$  celdas, o expresado en otros términos, es el cambio en la longitud de una columna de longitud original  $na_3$ . Habitualmente  $Z_n$  se reemplaza en los cálculos por la distorsión,  $\varepsilon_L$  ( $Z_n = \varepsilon_L \cdot n$ ), que se define como:

$$\varepsilon_L = \frac{\Delta L}{L}$$

siendo  $\Delta L = a_3 Z_n$ .

Si expresamos  $A_n^D$  en función de  $\varepsilon_L$ , nos queda:

$$A_n^D = \langle \cos 2\pi l n \varepsilon_L \rangle$$

Es significativo que  $A_n^S$  sólo contiene información relativa al tamaño de los dominios, mientras que  $A_n^D$  contiene únicamente información acerca de la distorsión reticular.

Respecto a los coeficientes  $B_n$  de la serie de Fourier, si los valores positivos y negativos de  $Z_n$  son igualmente probables para un

valor de  $n$  dado (pico simétrico), estos desaparecen en el cómputo total, por lo que no se tienen en cuenta en el tratamiento que sigue.

Para separar los efectos de tamaño de los efectos de distorsión tomamos logaritmos en  $A_n$ :

$$\ln A_n = \ln A_n^S + \ln A_n^D$$

Si en  $A_n^D$  desarrollamos en serie la función coseno desechando los términos de orden superior a dos (para  $l$  y  $n$  pequeños) se obtiene:

$$\ln A_n = \ln A_n^S + \ln(1 - 2\pi^2 l^2 n^2 < \varepsilon_L^2 >)$$

Teniendo en cuenta que para  $x$  pequeños se cumple que

$$\ln(1-x) \approx -x$$

de la anterior expresión se llega a:

$$\ln A_n = \ln A_n^S - 2\pi^2 l^2 n^2 < \varepsilon_L^2 >$$

Esta ecuación es la base para el cálculo del tamaño de los dominios y de las distorsiones. Dado que  $\ln A_n$  es función del orden de reflexión  $l$ , si se dispone al menos de dos órdenes de una reflexión (por ejemplo: 001 y 002, 111 y 222...), los valores de  $A_n^S$  y de  $< \varepsilon_L^2 >$  pueden determinarse a partir de la representación gráfica de  $\ln A_n$  frente a  $l^2$ . Esta representación nos da una serie de rectas, una para cada valor de  $n$  conocido de cuya ordenada en el origen se obtiene  $\ln A_n^S$ , mientras que de la pendiente se puede calcular  $< \varepsilon_L^2 >$ .

La magnitud  $\langle e_L^2 \rangle$  es la media cuadrática de la distorsión calculada sobre todas las columnas de celdas en los cristalitos de la muestra (los valores de  $e_L$  pueden ser tanto positivos como negativos, por lo que se toma  $e_L^2$ ). En la práctica se utiliza la raíz cuadrada de esta expresión como el parámetro que nos indica la distorsión reticular media:  $\langle e_L^2 \rangle^{1/2}$ , abreviadamente **RMS** (*Root Mean Square Strain*). Dado que a partir de la representación de  $\ln A_n$  frente a  $\ell^2$  puede obtenerse una distribución de los valores de RMS, para distintos valores de  $n$  (o de  $L$ ), se suele tomar como parámetro característico de la distorsión en la muestra el valor de RMS para  $L = 50 D$ .

La dimensión media de los dominios se obtiene a partir de los coeficientes  $A_n^S$  previamente calculados. De acuerdo con Warren y Averbach, la primera derivada de  $A_n^S$  respecto a  $n$ , para  $n=0$ , es:

$$\left[ \frac{\partial A_n^S}{\partial n} \right]_{n \rightarrow 0} = - \frac{1}{N_3}$$

Por consiguiente  $N_3$  se puede calcular a partir de la pendiente en el origen de la curva  $A_n^S$  vs  $n$ . En la práctica,  $n$  se reemplaza por la longitud  $L$ , es decir, se representa  $A_L^S$  vs  $L$ , de manera que la ecuación anterior puede escribirse como:

$$\left[ \frac{\partial A_L^S}{\partial L} \right]_{L \rightarrow 0} = - \frac{1}{\bar{D}_{\text{eff}}}$$

donde  $\bar{D}_{\text{eff}} = N_3 a_3$ , es el parámetro de tamaño que se obtiene.

Este parámetro representa la longitud de las columnas de celdas en la dirección perpendicular a los planos difractantes, promediada a toda la muestra (dentro de cada dominio y entre todos ellos). Se trata de un valor medio de superficie ( $\langle D_s \rangle$ ). El subíndice “eff” -efectivo o aparente- indica la posibilidad de que este parámetro incluya los efectos de macrodeformaciones de red, ya comentados en un apartado anterior.

Para finalizar, la segunda derivada de los coeficientes  $A_L^s$  es proporcional a la función de distribución de la longitud de las columnas de celdas en la muestra,  $P(L)$ :

$$\left[ \frac{\partial^2 A_L^s}{\partial L^2} \right] \propto P(L)$$

La función  $P(L)$  es una medida de la frecuencia relativa con la que aparecen las columnas de celdas en la muestra:

$$P_L = \frac{N_L}{\sum_{L=0}^{\infty} N_L}$$

donde  $N_L$  es el número de columnas de longitud  $L$  en la muestra.

La representación gráfica que suele emplearse para visualizar la distribución de tamaños es la curva de frecuencias relativas  $P(L)$  vs  $L$ .

Cuando el perfil  $f(x)$  está afectado únicamente por efectos de tamaño, la distribución de las longitudes  $L$  puede obtenerse mediante el método de LeBail y Louër (1978).

En el presente trabajo, el método de Warren y Averbach ha sido aplicado mediante el programa WinCrysize (versión 3) del paquete informático Diffrac-Plus desarrollado por Socabim para Siemens-Bruker.

#### **2.4.4.3 Método de la función de Voigt**

Este método se basa en el hecho de que el perfil de un pico de difracción puede describirse en primera aproximación por la convolución de una curva de Cauchy (Lorentz) y una curva de Gauss (Wertheim y col., 1974). El resultado de esta convolución es la llamada función de Voigt, introducida por Langford (1978) en el análisis de los perfiles de difracción (véase el apartado siguiente de este capítulo, en el que se comentan con más detalle las características de ésta y otras funciones analíticas).

Las dos principales contribuciones microestructurales al ensanchamiento de los picos de difracción, tamaño de los cristalitos y distorsiones, originan perfiles distintos. Así, los efectos de tamaño producen una distribución de intensidades de tipo lorentziano, mientras que las distorsiones dan lugar a una distribución gaussiana (Halder y Wagner, 1966; Nandi y Sen Gupta, 1978; Langford, 1978). Por lo tanto, el perfil de difracción puro  $f(x)$ , deformado por estas dos contribuciones, se puede describir como el producto de convolución:

$$f(x) = f_G(x) * f_C(x) \quad (\text{función de Voigt})$$

donde los símbolos C y G caracterizan las componentes de Cauchy y de Gauss.

Por otra parte, se ha encontrado experimentalmente que la función instrumental  $g(x)$  también puede describirse adecuadamente como una función de Voigt, predominando a bajos ángulos ( $2\theta < 90^\circ$ )



un perfil de tipo gaussiano y un perfil de Cauchy para ángulos superiores:

$$g(x) = g_G(x) * g_C(x)$$

Por consiguiente, podemos escribir la función  $h(x)$  que describe al perfil experimental como:

$$h(x) = \underset{\text{Voigt}}{[f_G(x) * f_C(x)]} * \underset{\text{Voigt}}{[g_G(x) * g_C(x)]}$$

Dado que el operador de convolución  $*$  posee las propiedades conmutativa y asociativa, obtenemos:

$$h(x) = \underset{\text{Gauss}}{[f_G(x) * g_G(x)]} * \underset{\text{Cauchy}}{[f_C(x) * g_C(x)]}$$

o de forma más abreviada:

$$h = h_G * h_C$$

$$(h_G = f_G * g_G, h_C = f_C * g_C)$$

La función de Voigt  $h(x)$  tiene una forma variable, ya que su perfil se modifica según la proporción de las contribuciones de Gauss y de Cauchy. Para describir de manera unívoca el perfil de una función de Voigt se emplea el llamado factor de forma  $\Phi$ , siendo  $\Phi = 2\omega/\beta$ . El valor de  $\Phi$  oscila desde  $\Phi_C = 0.63662$  para un perfil lorentziano, hasta  $\Phi_G = 0.93949$  para un perfil gaussiano. El factor de forma es una medida del peso relativo de las componentes de Gauss y de Cauchy en el perfil.

La proporción de las contribuciones de Gauss y de Cauchy al perfil de Voigt puede expresarse empleando la anchura integral  $\beta$  de los picos de difracción, con lo que obtenemos:

$$\frac{\beta_G}{\beta} \text{ (Proporción Gauss) , } \frac{\beta_C}{\beta} \text{ (Proporción Cauchy)}$$

siendo  $\beta_G$  y  $\beta_C$  las anchuras integrales del perfil gaussiano y lorentziano respectivamente.

Para determinar en el perfil de difracción el valor de cada contribución se utilizan las *relaciones del análisis de Voigt*, obtenidas empíricamente por de Keijser y col. (1982):

$$\begin{aligned}\beta_C &= \beta [2.0207 - 0.4803 \cdot \Phi - 1.7756 \cdot \Phi^2] \\ \beta_G &= \beta [0.6420 + 1.4187(\Phi - 2/\pi)^{1/2} - 2.2043 \cdot \Phi + 1.8706 \cdot \Phi^2]\end{aligned}$$

(a la inversa, también es posible obtener  $\beta$  y  $\Phi$  a partir de  $\beta_C$  y  $\beta_G$  mediante expresiones análogas).

Estas relaciones se aplican al perfil experimental  $h(x)$  y al perfil instrumental  $g(x)$ . Asumiendo que  $h(x)$ ,  $g(x)$  y  $f(x)$  son funciones de Voigt, si conocemos para cada perfil el factor de forma  $\Phi$  y la anchura integral  $\beta$ , pueden calcularse  $\beta_C$  y  $\beta_G$  ( $\beta_C^h$ ,  $\beta_C^g$ ,  $\beta_G^h$  y  $\beta_G^g$ ).

Una vez conocidos  $\beta_C$  y  $\beta_G$ , se procede a obtener por deconvolución las componentes de Gauss y de Cauchy del perfil de difracción de  $f(x)$ . Para ello se emplean las conocidas fórmulas de corrección:

$$\begin{aligned}\beta_C^f &= \beta_C^h - \beta_C^g && \text{(para un perfil de Cauchy)} \\ (\beta_G^f)^2 &= (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2 && \text{(para un perfil de Gauss)}\end{aligned}$$

Se considera que el efecto del tamaño de los cristalitos en el ensanchamiento se encuentra enteramente representado por la componente de Cauchy del perfil real, mientras que la contribución de las distorsiones queda recogida en la componente de Gauss. El tamaño aparente de los cristalitos se obtiene entonces por:

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_C^f \cos \theta}$$

y el parámetro de distorsión es:

$$e = \frac{\beta_G^f}{4 \operatorname{tg} \theta}$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda empleada (Å) y  $\theta$  el ángulo de Bragg en radianes. En ambos casos  $\beta$  se expresa en la escala  $2\theta$ .

Hay que hacer notar que  $e$  tiene un significado diferente de  $\langle e_L^2 \rangle$  (método de Warren y Averbach). El valor de  $e$  puede considerarse proporcional a la anchura integral de la distribución de las distorsiones reticulares, considerando la hipótesis de una curva de reparto gaussiana.

Serrano y col. (1996) observaron la correlación lineal entre valores  $\langle Dv \rangle$  obtenidos con este método y valores  $\langle Ds \rangle$  obtenidos por el método de Warren y Averbach, habitualmente considerado como más preciso, de donde se deriva la utilidad de este método simplificado.

Por último, los procedimientos de corrección de los efectos instrumentales y de análisis microestructural en este método, pueden resumirse en el esquema de la figura 2.13:

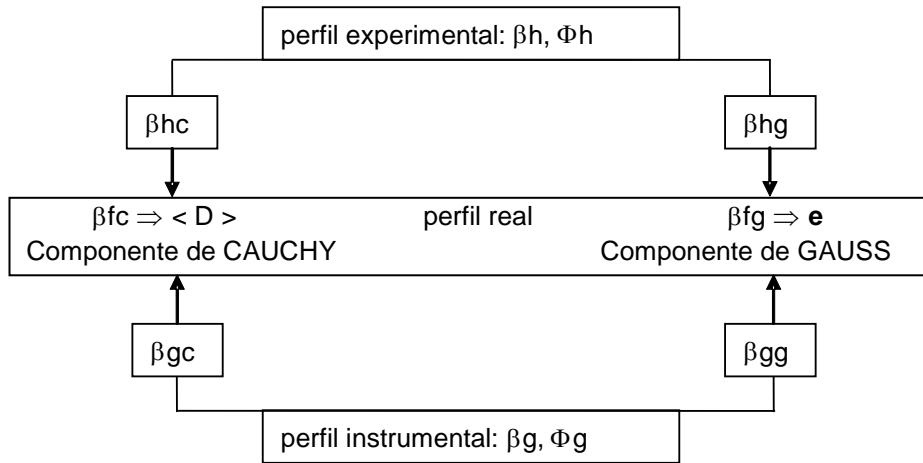


Figura 2.13. Esquema de procedimiento del método de Voigt

#### 2.4.4.4 Método de Kojdecki.

Cuando se conocen el perfil instrumental (g), obtenido de una muestra patrón, y el experimental (h), obtenido de la muestra estudiada, el perfil real de difracción de rayos X  $f$  para cada reflexión  $hkl$  puede obtenerse como solución de la ecuación integral de convolución de primer orden:

$$\int_{-\sigma}^{+\sigma} g_{hkl}(s-t)f_{hkl}(t)dt = h_{hkl}(s) \quad (1)$$

El intervalo de integración  $(-\sigma, +\sigma)$  debe ser lo suficientemente grande (tendente a infinito) para garantizar una buena aproximación a la formulación matemática exacta:

$$h_{hkl} = g_{hkl} * f_{hkl}$$

Si consideramos un pequeño intervalo alrededor el ángulo de Bragg para una reflexión dada  $hkl$ , el perfil real de difracción de rayos X  $f$  puede expresarse como (Kojdecki y Mielcarek, 2000; Kojdecki, 2004):

$$\int_{-\sigma}^{+\sigma} \left[ \int_0^N \Psi_{hkl}(n, s-t) v(n) dn \right] r_{hkl}(t) dt = f_{hkl}(s) \quad (2)$$

suponiendo que:

1. la muestra se compone de cristalitos de la misma forma y de tamaños comprendidos en una distribución de tamaños ponderada en volumen ( $v$ ).
2. las tensiones de red se consideran distribuidas sobre toda la red cristalina perfecta según la distribución de tensiones de red  $r$ .
3. el factor de estructura es constante.
4. no hay defectos de apilamiento en los cristalitos.

Para una forma determinada de los cristalitos y un valor fijo de  $n$  la función  $\psi_{hkl}(n, s) = \Phi_{hkl}(n, s)/n^3$  describe el pico real para la reflexión  $hkl$  de un cristalito simple de red perfecta y del tamaño caracterizado por  $n$  (con ponderación  $1/n^3$ );  $N$  debe ser

suficientemente grande, de manera que se cumpla que  $v(n)=0$  para  $n>N$ .

La eficacia de dispersión de tal cristalito se puede describir mediante la función  $\Xi_{hkl}(n,m)$ , cuyo valor es igual al número de celdas unidad separadas por  $|m|$  distancias interplanares,  $|m|d_{hkl}$ , en la dirección perpendicular a los planos de difracción  $(hkl)$ . Así tendremos:

$$\Phi_{hkl}(n,s) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Xi_{hkl}(n,m) \exp(isd_{hkl}m) dm \quad (3)$$

$$\left( s \approx \frac{4\pi \cos \vartheta_{0,hkl}}{\lambda} (\vartheta - \vartheta_{hkl}) \right)$$

Los defectos de apilamiento en el interior de los cristalitos, al igual que los cambios en el factor de estructura, pueden tenerse en cuenta mediante la adecuada modificación de esta función.

La distribución de tamaño de cristalito ponderada en volumen puede interpretarse como la densidad de probabilidad de encontrar un cristalito de la forma y tamaño supuestos en la muestra analizada.

La distribución de deformaciones de la red cristalina de segundo orden puede interpretarse como una densidad de probabilidad de encontrar un cristalito cuya distancia interplanar se diferencia en un valor determinado de la distancia promedio de la red perfecta (la tensión en cada cristalito se asume como homogénea e isotrópica).

Como se deduce de la ley de Bragg, los cambios en el parámetro  $d$  se expresan en cambios del ángulo de reflexión:

$$\frac{\partial d}{d} \approx -\cot \vartheta_0 \cdot (\vartheta - \vartheta_0) \quad (4)$$

De aquí se deduce que la función  $r_{hkl}$  para cada reflexión  $hkl$  puede interpretarse como la distribución de tensiones de la red cristalina  $r$  con argumento cambiado:

$$r_{hkl}(t) = r(-t \cdot \cot \vartheta_{0,hkl}) \quad t = \vartheta - \vartheta_0 \quad (5)$$

La anisotropía de las tensiones puede introducirse en este modelo mediante la consideración del elipsoide de tensiones.

El perfil real de difracción para cada reflexión, empleando la fórmula (2) puede también interpretarse como la convolución de los perfiles debidos a las características de los cristalitos ( $k_{hkl}$ ) y a las tensiones ( $r_{hkl}$ ).

$$f_{hkl} = k_{hkl} * r_{hkl} \quad (6)$$

$$k_{hkl}(s) = \int_0^N \Psi_{hkl}(n, s) v(n) dn \quad (7)$$

La fórmula (2) puede tratarse como una ecuación, cuya solución en una pareja de funciones  $v$  y  $r$  características de la muestra estudiada. Las ecuaciones (1) y (2) son lo que matemáticamente se denomina “*problema mal planteado*” y se pueden resolver únicamente de forma aproximada mediante métodos especiales, por ejemplo basados en la idea de regularización de Tikhonov (Kojdecki, M.A., 1996). Además la segunda ecuación debe resolverse de una forma bastante sofisticada para separar las componentes de pico debidas a forma y tamaño de cristalito por un lado y a deformaciones de red por otro.

El modelo que proponen los autores de cristal real puede aplicarse efectivamente para resolver el problema inverso si se asume un modelo cristalino simple, pero suficientemente general (Kojdecki, 1991; Dembowska y col., 1994; Wilson, 1962; Wilson, 1963; Auffrédic y col., 1995).

Para efectuar los cálculos el cristalito se modela de cuatro formas diferentes: como prisma de base rómbica, con aristas paralelas a los ejes cristalinos: los bordes de la base a  $[001]$  y  $[010]$  y la altura a  $[001]$ ; como un prisma de base hexagonal de aristas paralelas a los ejes cristalográficos: las aristas de la base a  $[100]$ ,  $[010]$  y  $[110]$ , y la altura a  $[001]$ ; como un cilindro de eje paralelo a  $[001]$ ; como una esfera. La forma y tamaño de cristalito puede caracterizarse mediante dos parámetros: la longitud de arista de la base o el diámetro de la base ( $A$ ) y la relación entre el tamaño de la arista de la base y la altura ( $C=A/B$ ). El valor de  $A$  se relaciona directamente con el tamaño, mientras que  $C$  da idea de la forma. El modelo esférico solo puede mostrar el diámetro de la esfera.

El primer paso de este procedimiento es la determinación del conjunto de perfiles reales de las ecuaciones (1). Esto puede hacerse resolviéndolas mediante el método de regularización de Tikhonov (Kojdecki, 1996).

El segundo paso es la estimación inicial de las características promedio, tales como forma mayoritaria del cristalito  $C_1$  y tamaño  $A_1$ , así como la media absoluta de las distorsiones de red de segundo orden  $E_1$ . Estas estimaciones se pueden hacer a partir de los datos las anchuras de pico a media altura (WFHM) de los perfiles reales. Esto ofrece además la separación la separación de las contribuciones al perfil real de tamaño y forma por un lado y



distorsiones de red de segundo orden por otro. Esto se hace asumiendo las siguientes simplificaciones: El cristal estudiado consta de cristalitos de la misma forma (prismática, cilíndrica o esférica) y del mismo tamaño; las distorsiones de red de segundo orden presentan una función Gaussiana de distribución. De esta forma el perfil real se interpreta, según la expresión (7), con la convolución del perfil de un cristalito perfecto de la forma propuesta y de la distribución Gaussiana de las distorsiones de segundo orden.

El valor absoluto promedio de las distorsiones y la distorsión cuadrática media para una distribución de Gauss se corresponden con las expresiones

$$E_A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon}} \int_{-\infty}^{+\infty} |t| \exp\left(\frac{-t^2}{2\epsilon}\right) dt = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \epsilon \approx 0,7979\epsilon \quad (10)$$

$$E_S = \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon}} \int_{-\infty}^{+\infty} t^2 \exp\left(\frac{-t^2}{2\epsilon}\right) dt \right]^{\frac{1}{2}} = \epsilon \quad (11)$$

y el valor de FWHM de cada perfil de distorsión  $\mathbf{r}_{hkl}$  es igual a  $\mathbf{w}_{r, hkl}$ :

$$W_{r, hkl} = 2\sqrt{3\ln 2}\epsilon \tan \vartheta_{0, hkl} = 2\sqrt{2\ln 2}E_S \tan \vartheta_{0, hkl} = 2\sqrt{\pi \ln 2}E_A \tan \vartheta_{0, hkl} \quad (12)$$

El valor de FWHM de cada perfil de cristalito  $\mathbf{w}_{c, hkl}$  se calcula mediante la fórmula (10). Los parámetros de tamaño A, de forma C y el promedio absoluto de distorsiones de red E (o  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{\kappa}$ ,  $\mathbf{\epsilon}$  equivalentemente), pueden refinarse para obtener el mejor ajuste posible de conjuntos de valores de FWHM de los perfiles reales hipotéticos y los obtenidos por procedimientos experimentales. Para calcular los valores de FWHM de las convoluciones  $k_{hkl} * r_{hkl}$  de

funciones  $k_{hkl}$  del tipo  $\left(\frac{\text{sen}x}{x}\right)^2$  para todas las formas consideradas y

$r_{hkl}$  de tipo gaussina, se puede emplear la fórmula aproximada:

$w_{\Psi * G}(w_{\Psi}, w_G) = \begin{cases} \left[ 0,37831 \cdot \left(\frac{w_G}{w_{\Psi}}\right)^2 - 0,00080 \cdot \frac{w_G}{w_{\Psi}} + 0,99982 \right] w_{\Psi} & \text{para } w_G \leq w_{\Psi} \\ \left[ 0,23159 \cdot \left(\frac{w_{\Psi}}{w_G}\right)^2 + 0,13955 \cdot \frac{w_{\Psi}}{w_G} + 1,00283 \right] w_G & \text{para } w_G > w_{\Psi} \end{cases}$	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">para <math>w_G \leq w_{\Psi}</math></div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">para <math>w_G &gt; w_{\Psi}</math></div>
--	---

(13)

La última fórmula proporciona valores exactos con un error relativo menor de 0,005. Empleando las fórmulas (10), (12) y (13) se pueden calcular los valores de FWHM de la convolución  $k_{hkl} * r_{hkl}$  mediante la función  $w_{cal}(h, k, l; n, \kappa, \varepsilon)$ . El refinamiento de  $n, \kappa, \varepsilon$  (o A, C, E) se hace de manera que se obtiene el mínimo aproximado de la función:

$$F(n, \kappa, \varepsilon) = \sum_{h,k,l} \left( 1 - \frac{w_{cal}(h, k, l; n, \kappa, \phi)}{w_{exp}(f_{hkl})} \right)^2 \quad (14)$$

En el tercer paso del procedimiento se calcula la distribución de tamaños de cristalito ponderada en volumen  $\nu$ , promediada sobre todas las reflexiones consideradas, teniendo en cuenta los resultados de la estimación inicial (es decir, la forma del cristalito y, como primera aproximación, la distribución Gaussiana de tensiones según la expresión (6)) mediante la resolución simultánea de la ecuación (7). Por último se calcula la distribución de distorsiones de red  $r$ , promediada igualmente para todas las reflexiones consideradas, teniendo en cuenta los perfiles reales y los perfiles de los cristalitos

sin tensiones de red, debidos a la forma (7), mediante la resolución simultánea de la ecuación (6). Para resolver las ecuaciones de tipo (1), (6) y (7), se aplica la variante del método de regularización de Tikhonov (Kojdecki, 1996).

Posteriormente se calculan las características promediadas tal como media y media cuadrática del tamaño de cristalito medio ponderado en volumen ( $A_{VM}$  y  $A_{VS}$ ) y la media absoluta y media cuadrática de las tensiones de segundo orden ( $E_A$  y  $E_S$ ), según:

$$A_{VM} = \alpha \int_0^N n v(n) dn, \quad A_{VS} = \alpha \left[ \int_0^N n^2 v(n) dn \right]^{1/2}, \quad \int_0^N v(n) dn = 1 \quad (15)$$

$$E_A = \int_{-\sigma}^{+\sigma} |t| r(t) dt, \quad E_S = \left[ \int_{-\sigma}^{+\sigma} t^2 r(t) dt \right]^{1/2}, \quad \int_{-\sigma}^{+\sigma} r(t) dt = 1 \quad (15)$$

e igualmente los errores relativos (medias y medias cuadráticas) de la aproximación final de los picos experimentales y puros obtenidos de los registros y mediante cálculo:

$$R_M(f, p) = \frac{1}{P} \sum_{h,k,l} \left[ \frac{\| (f_{hkl})_{\text{exp}} - (p_{hkl})_{\text{cal}} \|}{\| (f_{hkl})_{\text{exp}} \|} \right],$$

$$R_S(f, p) = \left\{ \frac{1}{P} \sum_{h,k,l} \left[ \frac{\| (f_{hkl})_{\text{exp}} - (p_{hkl})_{\text{cal}} \|}{\| (f_{hkl})_{\text{exp}} \|} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (16)$$

donde la norma  $\|f\| = \left\{ \int_{-\sigma}^{+\sigma} [f(\vartheta)]^2 d\vartheta \right\}^{1/2}$  se calcula en la práctica

como  $\|f\| = \left\{ \sum_i (f_i)^2 \right\}^{1/2}$ , aplicando la simplificación de múltiples

rectángulos.  $P$  es el número de picos considerado.

Para realizar los pasos segundo y tercero se necesita un mínimo de tres picos correspondientes al menos a dos direcciones de difracción. Los resultados serán más fiables cuanto mayor sea el número de picos.

En el presente trabajo, para realizar el tratamiento de los picos por este método, se ha empleado la aplicación informática AWPX-2, proporcionada por el profesor M.A. Kojdecki, del Instytut Matematyki i Kryptologii, Wojskowa Akademia Techniczna. 00-908 Warszawa, Polonia. Este programa trata directamente los perfiles originales, de los que se elimina la componente instrumental empleando un patrón sin efecto de cristalinidad ni deformaciones de red en el ensanchamiento de los picos de difracción. El programa efectúa un refinamiento previo del perfil y calcula después los parámetros microestructurales asumiendo diversas aproximaciones de forma (prisma, cilindro, esfera...).

#### **2.4.4.5 Modelado de los perfiles de difracción.**

Como ya se ha indicado, el solapamiento de los picos de difracción de un registro constituye un problema notable en el análisis de materiales por DP. Básicamente, este solapamiento de picos está

determinado por dos factores: a) la densidad de las reflexiones generadas -que depende de la simetría del material-, y b) el ensanchamiento de los picos que se produce por la contribución de efectos instrumentales y microestructurales.

Si consideramos el segundo de estos factores, podemos decir en cierto modo que en la calidad de los registros obtenidos y en el número de datos accesibles inciden directamente los efectos instrumentales y microestructurales. El ensanchamiento instrumental puede ser reducido, por ejemplo, mediante el empleo de instrumentos de alta resolución (por ej., radiación sincrotrónica). Sin embargo, obviamente, los efectos microestructurales de la muestra difractante son inevitables (son la base del análisis microestructural).

En estas circunstancias, con el fin de recuperar la información perdida como consecuencia del ensanchamiento y solapamiento de los picos de un registro, se han desarrollado procedimientos para *modelar* el perfil de los picos de difracción utilizando funciones matemáticas, o *funciones analíticas de perfil* (FAP). Estos procedimientos también reciben el nombre de técnicas de *ajuste de perfil* ya que su finalidad es conseguir que los perfiles modelados se ajusten a los perfiles experimentales observados.

La descripción matemática de los perfiles permite considerar a éstos como la suma de varias FAPs. Esto significa que mediante el uso de las técnicas de ajuste podemos -en principio- descomponer un perfil de difracción formado por picos solapados.

El empleo rutinario de las FAPs se inició con la aplicación del método de Rietveld (1967, 1969), y muchos de los algoritmos numéricos desarrollados y empleados por Rietveld se utilizan en la actualidad en las técnicas de ajuste de perfil en DRX.

La base de los procedimientos de ajuste estriba en que las FAPs utilizadas definen una serie de parámetros variables, mediante cuya modificación o refinamiento se consigue hacer compatible el perfil modelado con el registro de difracción observado. El grado de avance de este ajuste se controla habitualmente con ayuda del criterio de mínimos cuadrados aplicado al residuo  $c^2$  definido como:

$$\chi^2 = \sum \omega_i (y_{io} - y_{ic})^2$$

donde  $y_{io}$  e  $y_{ic}$  son respectivamente las intensidades observada y calculada del punto experimental  $i$ . El factor de ponderación  $w_i$  corresponde a  $1/\sigma_i^2$ , es decir, es la inversa de la varianza estadística de la intensidad en el punto  $i$ . El perfil de difracción calculado se obtiene minimizando el valor de  $\chi^2$ .

Para evaluar la bondad del ajuste del perfil calculado al experimental, se emplean los llamados índices de acuerdo **R** (*profile fitting Reliability*). En la Tabla 2.8 se recogen los índices más utilizados.

$R_p = \frac{\sum  y_{io} - y_{ic} }{\sum y_{io}}$	$R_{wp} = \left[ \frac{\sum \omega_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum \omega_i (y_{io})^2} \right]^{1/2}$
$R_E = \left[ \frac{(N-P)}{\sum \omega_i (y_{io})^2} \right]^{1/2}$	$Gof = \frac{\sum \omega_i (y_{io} - y_{ic})^2}{(N-P)} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_E} \right]^2$
$R_{pf} = \left[ \frac{\sum (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum (y_{io})^2} \right]^{1/2}$	

*Tabla 2.8. Índices de acuerdo del perfil calculado. (N = número de observaciones, P = número de parámetros ajustables)*

Los índices  $R_{wp}$  y GoF (*Goodness-of-Fit*) incorporan en su expresión el residuo  $\chi^2$ , por lo que son especialmente apropiados para controlar el avance del refinamiento, generalmente basado en algoritmos como el de Marquardt (1963).

El índice GoF debe aproximarse a la unidad cuando el ajuste es correcto. No obstante, en ocasiones un buen ajuste no conduce a este resultado. En estos casos la causa puede atribuirse a que las desviaciones, reflejadas en el valor de  $\chi^2$ , no son puramente estadísticas, lo que implica la existencia de errores sistemáticos.

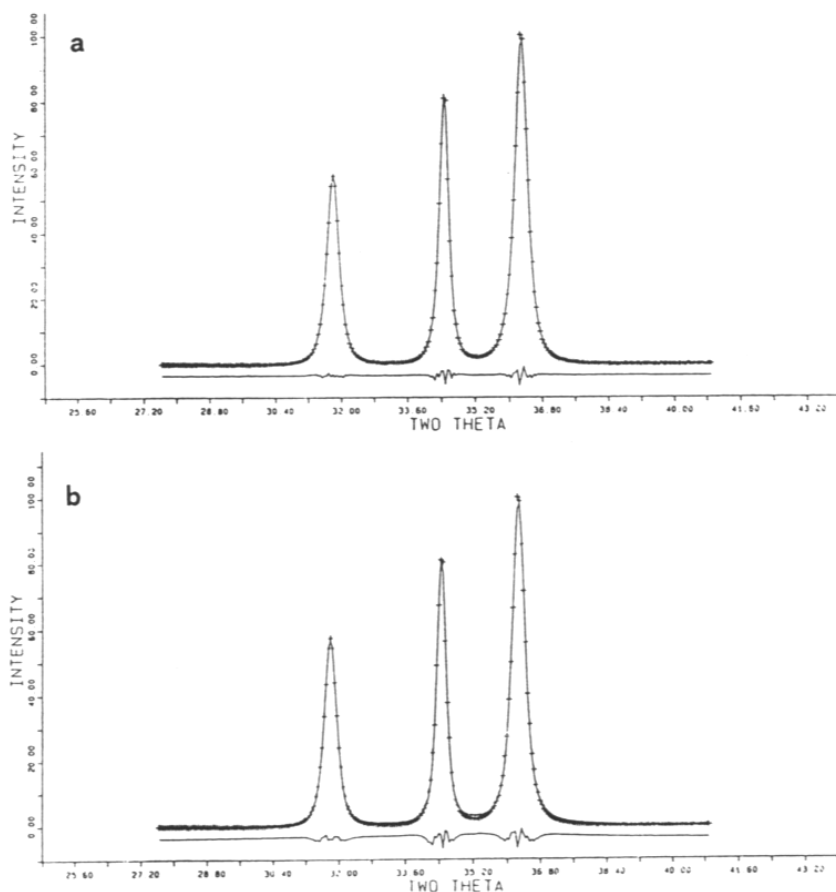
En cuanto a los demás índices de acuerdo, la bondad de un ajuste es tanto mayor cuanto menores sean los valores de estos índices. Además del criterio cuantitativo que proporcionan los factores R, se puede obtener una estimación gráfica del ajuste mediante las curvas que representan las diferencias entre el perfil calculado y el observado. Se suele emplear con este propósito la *curva diferencia*,  $\Delta_i$  ( $\Delta_i = y_{io} - y_{ic}$ ), o la *curva de diferencias ponderadas* (Hastings y col., 1984) en la que se representa  $(\chi^2)^{1/2}$ . Esta última se manifiesta preferentemente sobre la línea de fondo, de tal manera que las desviaciones que detecta  $\Delta_i$  en las proximidades del máximo de los picos, tienden a desaparecer confundidas en las fluctuaciones que describe  $(\chi^2)^{1/2}$ .

En la Figura 2.14 puede verse un ejemplo de un ajuste de perfil realizado conjuntamente sobre un grupo de reflexiones del ZnO y empleando dos FAPs diferentes.

Ya se ha mencionado que existen dos funciones base para describir los perfiles de difracción de un polvo cristalino, la función de Gauss y la función de Cauchy-Lorentz. Ambas representan las formas extremas que se derivan de los efectos microestructurales. Precisamente por ello, generalmente los perfiles de difracción experimentales no suelen describirse adecuadamente con ninguna de estas funciones (Khattak y Cox, 1977; Malmros y Thomas, 1977).

Esta circunstancia ha mejorado con el desarrollo de las técnicas de modelado de los perfiles. En este sentido, se han propuesto un gran número de funciones analíticas, buscando siempre una descripción de los perfiles experimentales, lo más ajustada posible a la realidad. Actualmente nos encontramos en la bibliografía pertinente con una profusión de funciones modelo. Muchas de ellas toman como base las funciones de Gauss y de Cauchy (Young y Wiles, 1982).





*Figura 2.14. Ajuste de perfil de las reflexiones 100, 002 y 101 del ZnO: a) utilizando una función Pearson VII ( $R_p = 2.6\%$ ,  $R_{wp} = 3.3\%$ ), b) utilizando una función pseudo-Voigt ( $R_p = 6.4\%$ ,  $R_{wp} = 13.3\%$ ). El perfil modelado ajusta sobre los puntos experimentales (+). Obsérvese la curva diferencia,  $\Delta_i$ . (según Langford y col., 1986).*

En la Tabla 2.9. se encuentran las expresiones de las funciones base de Cauchy y de Gauss, así como algunas de las más utilizadas en el ajuste de perfiles, todas ellas simétricas. Se especifican en esa tabla los parámetros ajustables para cada una de las FAPs. Hay que indicar que en el caso de funciones normalizadas,

$I_p$  puede expresarse como  $1/\beta$ , estando  $\beta$  y  $\Gamma$  relacionados para las dos funciones base según estas ecuaciones:

$$\beta_G = \frac{\Gamma_G}{2} \left( \frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} \quad \beta_C = \frac{\Gamma_C \pi}{2}$$

donde los subíndices G y C tienen el significado habitual.

FUNCIONES		PARÁMETROS
Gauss ( <b>G</b> ):	$I(x) = I_p e^{-\ln 2 \left[ \frac{2x}{\Gamma} \right]^2}$	$\Gamma$
Cauchy <b>©</b> :	$I(x) = \frac{I_p}{\left[ 1 + \left( \frac{2x}{\Gamma} \right)^2 \right]}$	$\Gamma$
Voigt ( <b>V</b> ):	$I(x) = G * C$	$\beta_C, \beta_G$
Pseudo-Voigt ( <b>pV</b> ):	$I(x) = \eta C + (1 - \eta) G$	$\beta_C, \beta_G, \eta$
Pearson VII ( <b>P7</b> ):	$I(x) = \frac{I_p}{\left[ 1 + C_{P7} \left( \frac{2x}{\Gamma} \right)^2 \right]^m} \quad C_{P7} = 2^{1/m} - 1$	$\Gamma, m$

*Tabla 2.9. Expresiones de las principales funciones analíticas empleadas en el modelado de los perfiles de difracción, normalizadas para un perfil de pico de intensidad integrada de valor unidad.*

**Claves:**  $x = \Delta(2\theta) = 2\theta - 2\theta_p$ ;  $2\theta_p$  = posición del pico en el máximo;  $I_p$  = intensidad en el máximo del pico;  $\Gamma$  = FWHM; **G, C** = intensidades de las funciones de Gauss y Cauchy respectivamente;  $\eta$  = factor de forma de la función **pV**;  $m$  = factor de forma de la función **P7**.

La diferencia entre las distribuciones que proporcionan las funciones de Cauchy y de Gauss, consiste básicamente en que la

disminución de la intensidad desde el máximo del pico hacia los extremos, se produce más lentamente en los perfiles de Cauchy que en los perfiles de Gauss (Figura 2.15). Consecuentemente, si consideramos un perfil de Cauchy y otro de Gauss, ambos con igual FWHM, la proporción entre las anchuras integrales,  $\beta$ , de estos perfiles será  $\beta_C \approx \beta_G \cdot (1.48)$ , tal y como se puede comprobar por las relaciones anteriores.

La función de Voigt, el producto de convolución de una función de Cauchy y una función de Gauss, es especialmente interesante puesto que, por un lado, da cuenta simultáneamente de las contribuciones de tamaño y distorsión al perfil de difracción, y por otro permite separar la contribución instrumental de la microestructural, como se ha expuesto en el apartado anterior.

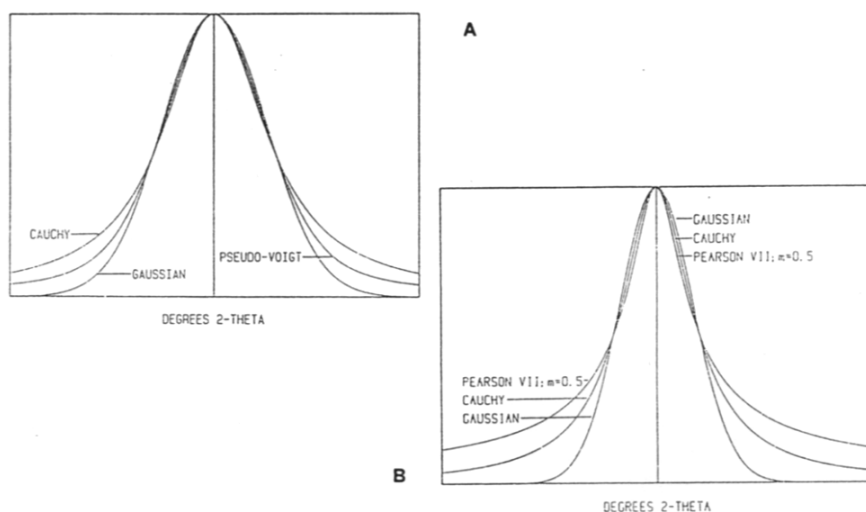
La convolución de las funciones de Gauss y de Cauchy se obtiene resolviendo la ecuación:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(u) G(x-u) du$$

La solución de interés es la parte real de una expresión compleja. En Howard y Preston (1989) pueden consultarse las principales expresiones que se derivan de la ecuación anterior, y que son aplicables a los procedimientos de ajuste de perfil. También puede encontrarse una extensa revisión acerca de las propiedades matemáticas de la función de Voigt en Armstrong (1967).

El perfil de una función de Voigt se describe mediante el factor de forma  $\Phi$  ( $\Phi = 2\omega/\beta$ ), que varía desde  $\Phi = 0.63662$  para un

perfil totalmente lorentziano hasta  $\Phi = 0.93949$  para un perfil totalmente gaussiano.



*Figura 2.15. a) Comparación entre las distribuciones de Cauchy, Gauss y pseudo-Voigt. Nótese como el perfil que define la función pseudo-Voigt ( $\eta = 0.5$ ) transcurre entre los perfiles de Cauchy y de Gauss. b) Comparación entre las distribuciones de Cauchy, Gauss y Pearson VII. (según Jones, 1989).*

El empleo de la función de Voigt precisa tiempos de cálculo prolongados, lo que ha llevado a simplificar la expresión  $V = G * C$ , proponiéndose en su lugar la llamada función pseudo-Voigt, pV. Esta función es la combinación lineal de una gaussiana y de una lorentziana normalizadas que conduce a la expresión:

$$pV = \eta C + (1-\eta)G$$

Los valores de FWHM correspondientes a pV y a las componentes C y G son idénticos. En la aplicación del método de la función de Voigt,

los perfiles de difracción pueden modelarse con esta función, en sustitución de la propia función de Voigt.

El parámetro  $\eta$  es el factor de forma de la función pseudo-Voigt, también llamado *factor de mezcla*. Varía desde cero para una curva de Gauss hasta la unidad para una curva de Cauchy. Existen otras definiciones de funciones pseudo-Voigt, y en algunas de ellas se introducen parámetros de asimetría (Thompson y col., 1987).

La función Pearson VII (Hall y col., 1977) también permite, al igual que la anterior, una variación en la forma del perfil desde una lorentziana a una gaussiana, si bien puede considerarse similar a una lorentziana variable teniendo como factor de forma el índice  $m$ . Este factor determina la rapidez con la que los extremos del pico se aproximan a una intensidad nula, ajustando por consiguiente la forma del perfil.

La variación de  $m$  oscila desde al menos  $m > 0.5$  hasta  $m = 4$  (en la práctica, basta con  $m > 5$ ). El valor  $m = 1$  corresponde a un perfil de Cauchy, mientras que para  $m \geq 5$  la función Pearson VII origina una distribución muy aproximada a un perfil de Gauss (Langford y col, 1986). Según Jones (1989), un valor de  $m = 5$  es aproximadamente equivalente a una función pseudo-Voigt con  $\eta = 0.25$ . Los valores particulares de  $m = 1.5$  y  $m = 2$  se refieren respectivamente a las funciones lorentziana intermedia (IL) y lorentziana modificada (ML) (Young y Wiles, 1982).

La forma de la distribución que origina la función Pearson VII cuando  $m < 1$ , es particularmente útil en el ajuste de aquellos picos cuyos extremos decaen más lentamente que en un perfil de Cauchy, y cuya anchura es menor a una altura del 75 % del máximo (Figura 2.15 b).

Muchos picos de DRX no son simétricos, como ya ha sido indicado. La fuerte asimetría de los picos y la dependencia angular de la forma de los perfiles es un problema particularmente importante en difracción de rayos X. Este hecho ha constituido un obstáculo en el desarrollo de las técnicas de ajuste de perfil, que no se ha dado en el ámbito de la difracción de neutrones a causa de la menor resolución instrumental de esta técnica.

Es posible tener en cuenta la asimetría de los picos mediante funciones tipo *split* (funciones “divididas”). Una de las más utilizadas es la función split-Pearson VII (Brown y Edmonds, 1980). Según Snyder (1993), el empleo de esta función combinado con un algoritmo de optimización de mínimos cuadrados de Marquardt (1963) da excelentes resultados en el ajuste de picos asimétricos obtenidos bajo una amplia variedad de condiciones. El procedimiento de ajuste divide al pico en dos partes, una a cada lado del máximo, y las trata de forma separada ajustando una función Pearson VII para cada una de ellas (Figura 2.16).

Las FAPs también pueden ser utilizadas para modelar el perfil de la línea de fondo de los registros de difracción. Esta posibilidad es especialmente útil cuando la muestra contiene material amorfo, ya que su presencia afecta al perfil del fondo. El ajuste de esta línea mediante una FAP permite obtener información sobre la naturaleza y abundancia del material no cristalino. No obstante, muchos de los programas de ajuste de perfil disponibles comercialmente no permiten esta acción, ya que eliminan el fondo antes del ajuste de perfil (Jones, 1989).

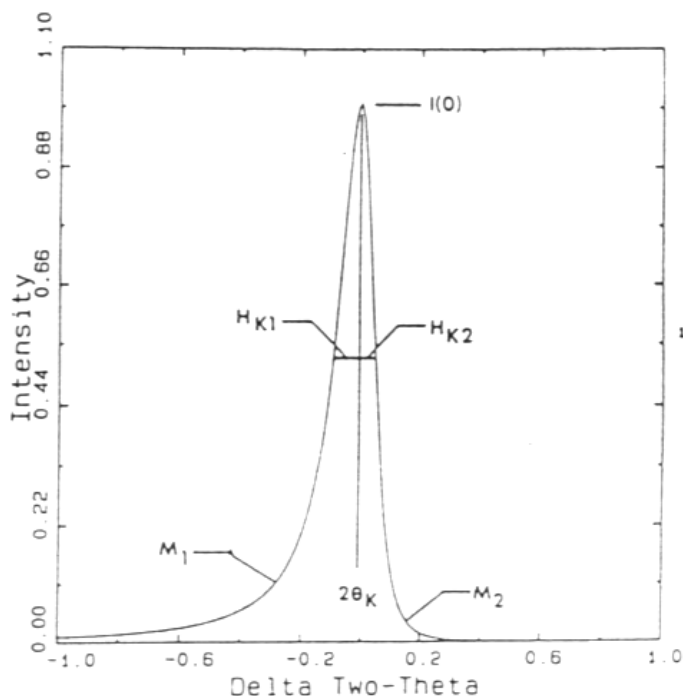


Figura 2.16. Ejemplo de una distribución generada por una función split-Pearson VII. Los valores de  $\epsilon$  ( $H_{K1}$ ,  $H_{K2}$ ) y de  $m$  ( $M_1$ ,  $M_2$ ) se modifican independientemente para cada una de las mitades del pico.

Los procedimientos de ajuste de perfil suponen una valiosa ayuda en la interpretación de los registros de difracción. No obstante, a las ventajas indiscutibles que aporta su utilización hay que añadir también ciertas limitaciones.

En este sentido, la separación de los picos que solapan en los registros de difracción de las muestras de interés puede llegar a convertirse en un problema notable, si lo comparamos con la tarea, mucho más sencilla, de ajustar una FAP a un perfil observado. En concreto, pueden encontrarse dificultades considerables si las formas de los picos de un grupo son diferentes, debido por ejemplo a que las

reflexiones son de diferentes fases. En estos casos hay que asumir algunas restricciones en el procedimiento de ajuste, como suponer que en el grupo de picos que solapan, la forma de todos los perfiles es la misma (y por tanto la FAP a utilizar).

Por otra parte, el empleo de las FAPs permite obtener parámetros refinados (posición del pico, intensidad, forma del perfil, etc.). En algunos casos, puede alcanzarse un incremento en la precisión de los parámetros del pico (por ejemplo, posiciones), aunque hay que indicar que los errores sistemáticos no se reducen necesariamente ya que la precisión de las medidas está determinada por otros aspectos, tales como el alineamiento del aparato de difracción y la preparación de la muestra. En este sentido, quizá uno de los errores más frecuentes consiste en sobreestimar la precisión de las intensidades refinadas.

Como resumen de la exposición precedente indicaremos que las FAPs han de cumplir, en la medida de lo posible, una serie de requisitos, con independencia del algoritmo empleado en el ajuste (Howard y Preston, 1989):

1. Deben ajustar con precisión a los perfiles de difracción medidos, acomodando perfiles asimétricos.
2. Debe ser posible la convolución con una función de Cauchy o de Gauss.
3. Han de poderse aplicar sobre el rango angular completo del difractómetro.
4. Deben emplear parámetros relacionados con la forma, que varíen débilmente en función del ángulo, y estos parámetros deben de reflejar las características del instrumento y/o de la muestra.



5. Los parámetros de forma deben permitir que la anchura de perfil se exprese en términos de FWHM.

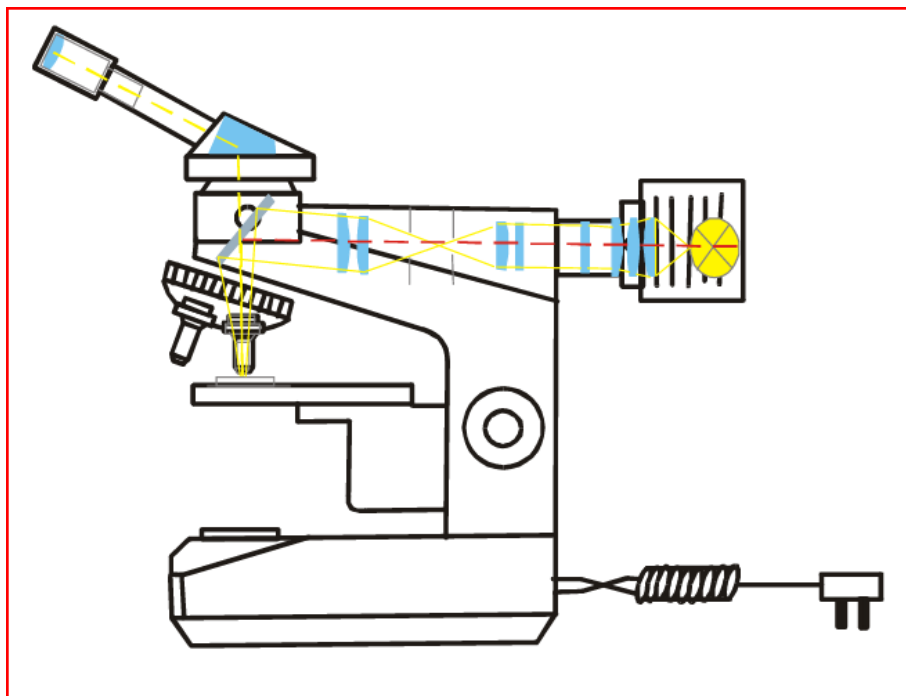
Por último, una consideración de menor importancia (dada la velocidad de proceso que ofrecen los ordenadores actuales) se refiere a que la FAP sea numéricamente simple de generar.

En el presente trabajo, el ajuste de picos experimentales a las diferentes funciones descritas se ha realizado mediante el programa Profile de Socabim (Bruker). Los perfiles modelados con este programa se han utilizado para la ejecución de los métodos de la función de Voigt

## **2.4.5 Microscopía**

### ***2.4.5.1 Microscopía óptica de luz reflejada (MOLR)***

Este tipo de microscopía es utilizada en el estudio de los minerales metálicos u opacos. Por este motivo los microscopios especiales que requiere esta técnica reciben el nombre de METALOGRAFÍCOS. La diferencia entre éstos y los de polarización (por transparencia) radica en un diferente sistema de iluminación. Para el estudio de los minerales opacos se necesita un foco de luz polarizada que incida de manera perpendicular sobre la superficie finamente pulida, con intenso brillo y sin interposición de cubreobjetos. Además de esto, requerirán un iluminador de opacos acoplado adecuadamente al microscopio, para que a través de un polarizador, los rayos de luz se dirijan perpendicularmente sobre la superficie del mineral, siendo reflejados entonces en sentido opuesto al ocular.



#### **2.4.5.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

El análisis microestructural por difracción de rayos X se complementa con un estudio por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de las muestras de porcelana cocida. El objetivo es observar las partículas remanentes de cuarzo y los cristales de mullita formados. En el primer caso resulta interesante comprobar el estado del material y el avance del proceso de disolución en el fundido. En el caso de los cristales de mullita interesa tanto su morfología como poder dar datos cuantitativos de su tamaño para relacionarlos, en su caso, con los tamaños de cristalito aparente obtenidos según los distintos métodos de DRX.

Es relativamente habitual recurrir a esta técnica para determinar la morfología de las fases existentes en los productos

cerámicos, asociándolos a modificaciones del proceso de fabricación o a propiedades del material terminado (Qu y col., 2014; Pérez y Romero, 2014; Montoya y col., 2010). Pero muy pocos relacionan las observaciones realizadas mediante SEM con resultados de DRX. Si que se encuentran trabajos en los que se relacionan esta dos técnicas, pero aplicadas a otros materiales como filosilicatos (Bastida y col., 1999; Clausell, 2001).

También Existen algunos trabajos en los que se miden tamaños de cristalito en filosilicatos mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) (Arkai y col., 1996; Jiang y col., 1997).

La técnica de MEB presenta una serie de ventajas sobre el MET, entre las que pueden señalarse:

1. Mayor simplicidad de la técnica de preparación (y consiguiente ahorro de tiempo), dado que sólo requiere de la sedimentación de la muestra sobre una lámina metálica, mientras que la preparación para MET requiere la realización de cortes ultrafinos en muestras de polvo con partículas de tamaño  $< 2 \mu$ .
2. En la actualidad la técnica de emisión de campo en los MEB logra alcanzar aumentos que permiten observar partículas que presentan un espesor que está en el orden de los tamaños de cristalito calculados por DRX. Esto supone una gran ventaja sobre los MET, pues permite realizar muchas medidas de tamaño de cristalito en el tiempo en el que se toman unas pocas medidas en los MET.

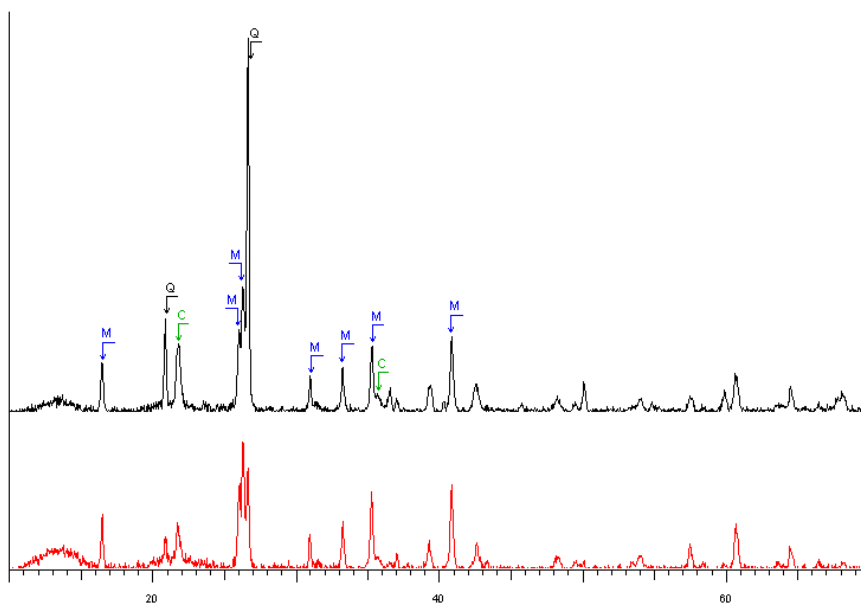
- 
3. Permite un mayor campo de observación, pudiendo apreciarse variaciones laterales en un mismo cristalito, y las relaciones mutuas entre cristalitos.
  4. Permite la observación tridimensional de la muestra, variando su orientación.

## 3 RESULTADOS.

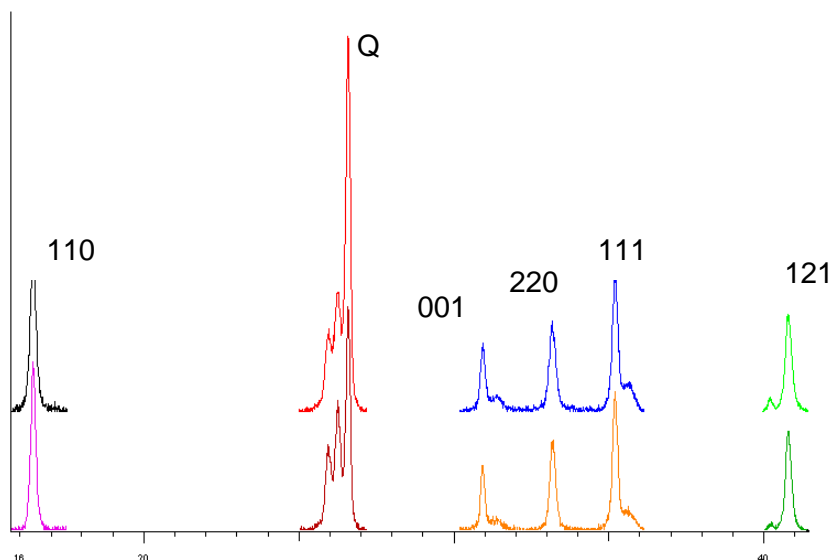
### 3.1 *Análisis de tamaño de cristalito.*

#### 3.1.1 Perfiles de DRX obtenidos.

De todas las muestras procesadas se obtiene un difractograma de polvo rápido general y otro lento de los picos susceptibles de ser empleados en el estudio microestructural, tal como se describió en el epígrafe 2.3.1.2.



*Figura 3.1. Difractograma general de la muestra MGCR4 (arriba) y MGCL4 (abajo).*



*Figura 3.2. Difractograma lento de los picos a estudiar de la muestra MGCR4 (arriba) y MGCL4 (abajo). Se identifican las reflexiones de cada pico de mullita y se indica el pico del cuarzo.*

En el barrido general se observan en todos los casos todos los picos de la mullita y los principales del cuarzo, así como, en algunos casos, indicios de cristobalita, que puede comenzar a aparecer a las temperaturas más altas de este estudio y en los casos en los que la tasa de transformación cuarzo-cristobalita es superior a la de disolución del cuarzo (Lundin, 1964). La transformación del cuarzo a cristobalita es una reacción en estado sólido que comienza en la superficie de la partícula de cuarzo y puede verse favorecida por la existencia de defectos cristalinos o tamaños de partícula pequeños. También puede aparecer cristobalita asociada a desvitrificación del fundido en zonas saturadas de Si. En cualquiera de estos casos, ciclos de calentamiento más rápidos o a menor temperatura desfavorecerán la aparición de cristobalita.

También se aprecia en estos difractogramas la mayor desaparición de cuarzo en los ciclos lentos y en las formulaciones que incluyen cuarzo de grano fino. Ambas situaciones perfectamente consistentes con criterios termodinámicos. Así en los ciclos lentos se deja más tiempo para que progrese el ataque del fundido sobre los cristales de cuarzo persistentes, los de mayor tamaño y, por otro lado, la superficie específica del cuarzo expuesta al fundido es mucho mayor cuando el grano es más fino, por lo que su velocidad de disolución debe ser también mayor. En ambos casos, por tanto, se observa el efecto esperado en el comportamiento de las partículas de sílice, lo que a su vez tendrá una influencia importante sobre el crecimiento de los cristales de mullita.

Los difractogramas lentos se emplean para aplicar los métodos de análisis estructural explicados en el capítulo anterior. Se intenta determinar una metodología lo más simple posible pero que nos aporte información clara y suficiente sobre el crecimiento de los cristales de mullita en porcelanas triaxiales industriales, de manera que pueda emplearse de forma tanto predictiva como de control en los procesos actuales de fabricación cerámica. Los resultados obtenidos con estos métodos se detallan a continuación.

### **3.1.2 Warren-Averbach.**

Actualmente la utilización de este método es muy simple puesto que existen diversos programas comerciales que se aplican directamente sobre los registros obtenidos con el difractómetro de rayos X. El método proporciona además datos sobre la distribución de tamaños, lo que puede mejorar la observación del proceso de

crecimiento del cristalito. Pero por otro lado tiene el inconveniente de necesitar dos picos de la misma dirección cristalográfica para su aplicación, lo que significa, de hecho, una limitación importante, puesto que requiere registrar ambos picos de difracción de la misma dirección con una intensidad suficiente y lo bastante libres de solapamiento de otros picos como para efectuar su deconvolución y posterior tratamiento con suficiente exactitud (Sainz y col., 1996; Amigó y col., 2005).

En el caso de las mullitas de porcelanas triaxiales, pese a que la única especie distinta que podemos encontrar es el cuarzo, la posibilidad de usar el método de Warren y Averbach se limita en la práctica a los picos 110 y 220, que corresponden a reflexiones de la dirección [001]. Esta dirección es muy adecuada para el estudio de la velocidad de crecimiento por corresponderle una menor velocidad de crecimiento cristalino y, por consiguiente, un mayor desarrollo de caras cristalinas (Serrano y col. 1996)

Para aplicar este método empleamos el programa WinCrysize Versión 3.0 (Bruker AXS-Sigma) utilizando picos patrón calculados para corregir el efecto instrumental. Los picos experimentales y patrones se han tratado con el programa PROFILE (Bruker AXS-Socabim) para ajustarlos a funciones pseudo-Voigt (Wertheim y col., 1974) antes de emplearlos en el programa WinCrysize. Empleamos las reflexiones 110 y 220, ambas de la misma dirección cristalográfica, tal como precisa la aplicación de este método.

Los resultados obtenidos para las muestras estudiadas empleando el método de Warren-Averbach mediante el programa WinCrysize se detallan en las tablas siguientes 3.2.1.4 y 3.2.1.5:



Para ayudar en la búsqueda de correlaciones entre los resultados obtenidos en función de las variables empleadas se han confeccionado gráficas aislando cada una de variables de formulación y los dos ciclos de cocción, representando para cada caso el tamaño obtenido frente a la temperatura máxima de cocción. Todas las gráficas se pueden ver en el anexo 2.

Pero resulta más esclarecedor comparar los resultados promediados para los conjuntos de datos relacionados con cada una de las variables. Tal como se han presentado en las tablas 3.1 y 3.2. En ellas se muestran los resultados de cada muestra (con fondo claro) y los promedios para cada caso de las diferentes variables (con fondo gris). La columna T muestra los promedios a cada una de las temperaturas, las columnas B y M los promedios de las muestras que contienen caolín poco y muy cristalino respectivamente, G y C los promedios de muestras con cuarzo grande y pequeño y, por último las columnas C y S muestran los promedios de muestras formuladas con fundente con litio y sin litio

A continuación se presentan los gráficos que representan los valores de las medias (figura 3.3.).

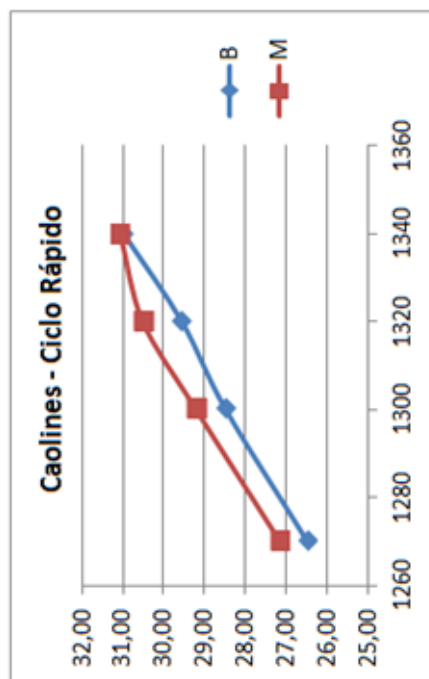
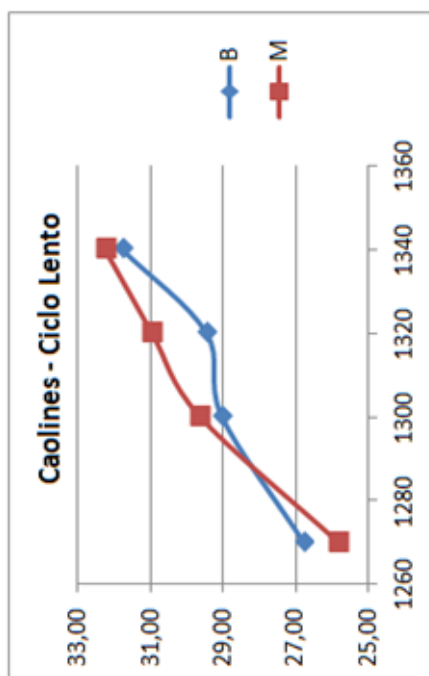
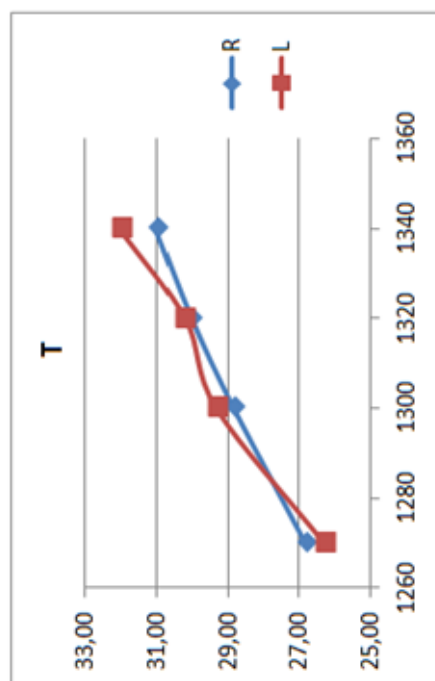
## Valor Máximo de la Distribución.

	PROMEDIOS														
	BPC	BPS	BGC	BGS	MPC	MPS	MGC	MGS	T	B	M	P	G	C	S
(nm)															
L1	30,80	21,40	26,90	28,10	21,40	28,70	26,30	26,90	26,31	26,80	25,83	25,58	27,05	26,35	26,28
L2	35,20	25,20	28,30	27,50	30,20	30,30	27,50	30,60	29,35	29,05	29,65	30,23	28,48	30,30	28,40
L3	32,90	24,50	29,40	31,10	31,40	32,30	28,70	31,50	30,23	29,48	30,98	30,28	30,18	30,60	29,85
L4	39,90	25,60	30,50	31,20	32,90	33,30	31,60	31,30	32,04	31,80	32,28	32,93	31,15	33,73	30,35
R1	28,80	24,00	26,00	27,20	29,90	26,50	26,30	26,00	26,84	26,50	27,18	27,30	26,38	27,75	25,93
R2	31,20	25,00	30,00	27,80	30,20	28,80	29,50	28,40	28,86	28,50	29,23	28,80	28,93	30,23	27,50
R3	35,10	25,40	28,50	29,30	30,40	29,70	30,50	31,50	30,05	29,58	30,53	30,15	29,95	31,13	28,98
R4	37,30	26,80	29,60	30,30	30,10	30,80	30,70	32,70	31,04	31,00	31,08	31,25	30,83	31,93	30,15
L	34,70	24,18	28,78	29,48	28,98	31,15	28,53	30,08	29,48	29,28	29,68	29,75	29,21	30,24	28,72
R	33,10	25,30	28,53	28,65	30,15	28,95	29,25	29,65	29,20	28,89	29,50	29,38	29,02	30,26	28,14

Tabla 3.1. Resultados de tamaño de cristalito para la dirección [001] obtenidos por el método de Warren-Averbach. Valores máximos de la distribución y valores promedio por variable (en gris).

(nm)	PROMEDIOS															
	BPC	BPS	BGC	BGS	MPC	MPS	MGC	MGs	T	B	M	P	G	C	S	
L1	37,30	24,10	27,90	31,8	31,20	32,20	28,60	30,60	30,46	30,28	30,65	31,20	29,73	31,25	29,68	
L2	44,00	28,10	29,70	29,4	35,00	34,70	29,70	34,70	33,16	32,80	33,53	35,45	30,88	34,60	31,73	
L3	37,00	27,40	30,50	33,0	36,20	36,10	32,90	41,20	34,29	31,98	36,60	34,18	34,40	34,15	34,43	
L4	46,00	28,60	31,00	38,9	39,70	37,30	33,70	35,10	36,29	36,13	36,45	37,90	34,68	37,60	34,98	
R1	34,90	26,80	29,60	30,8	29,10	30,10	28,60	29,40	29,91	30,53	29,30	30,23	29,60	30,55	29,28	
R2	37,30	28,00	32,70	32,3	31,80	37,30	29,40	32,20	32,63	32,58	32,68	33,60	31,65	32,80	32,45	
R3	40,10	28,20	31,40	37,4	32,40	33,20	37,30	41,20	35,15	34,28	36,03	33,48	36,83	35,30	35,00	
R4	47,70	29,60	34,70	36,1	35,40	34,60	34,60	37,20	36,24	37,03	35,45	36,83	35,65	38,10	34,38	
L	41,08	27,05	29,78	33,28	35,53	35,08	31,23	35,40	33,55	32,79	34,31	34,68	32,42	34,40	32,70	
R	40,48	27,73	30,20	33,03	35,00	34,55	31,23	35,10	33,48	33,60	33,36	33,53	33,43	34,19	32,78	

Tabla 3.2. Resultados de tamaño de cristalito para la [001] obtenidos por el método de Warren-Averbach.  
Valores medios de la distribución y valores promedio por variable (en gris).



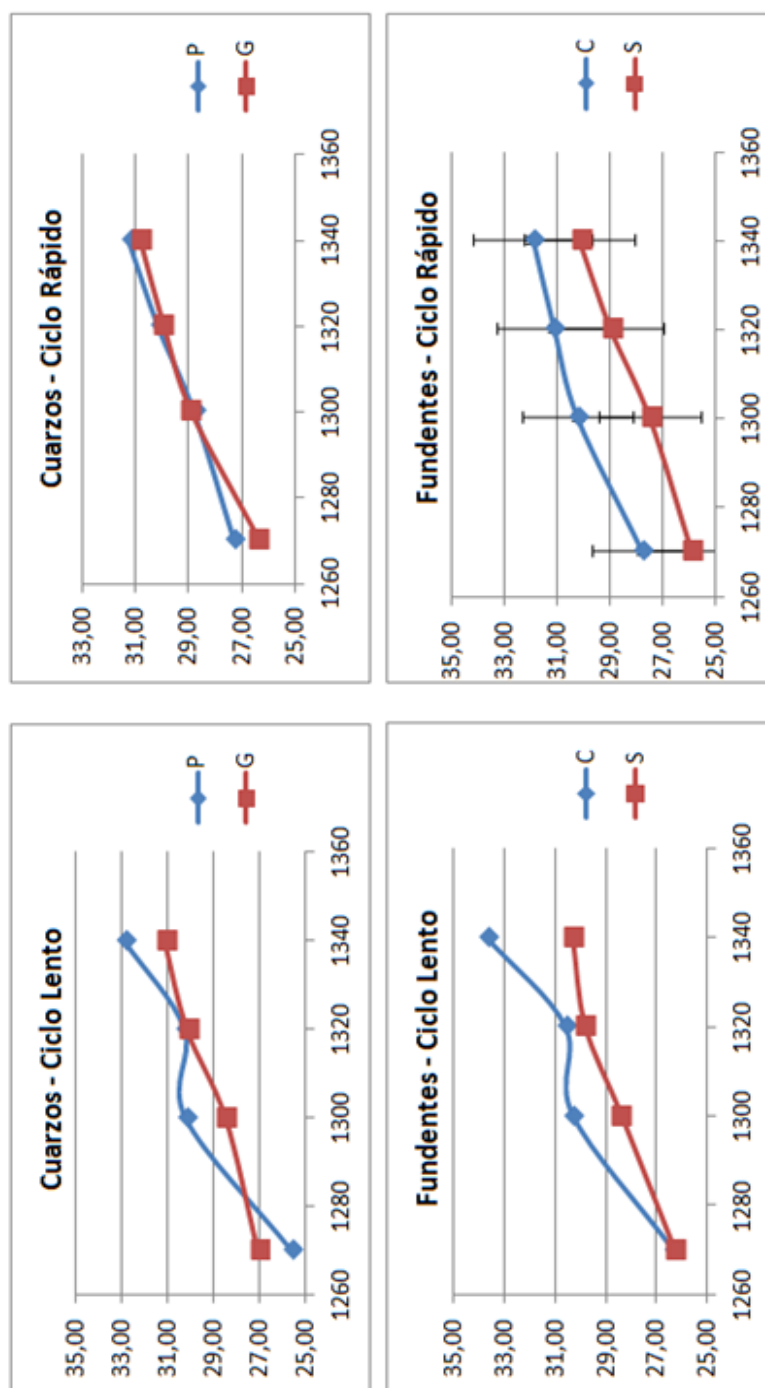


Figura 3.3. Tamaño de cristalito en la dirección  $[110]$  (nm). Método de Warren-Averbach. Se muestran valores promedios para cada variable frente a  $T_{max}$ .

Previamente se intentó realizar diversos análisis estadísticos con todo el conjunto de datos (análisis de varianza, ensayo de Levene), pero las características de la población de muestras y de las variables asociadas que suponen en realidad un único valor para cada conjunto de variables independientes, no permite emplear estos métodos con buenos resultados. En cambio, la ordenación de los datos de forma coherente y su representación gráfica, facilita la observación de tendencias evidentes asociadas a las diferentes variables estudiadas. Este mismo método es el que se ha empleado con todos los métodos de determinación del tamaño de cristalito.

De la revisión de los datos anteriores se advierte el crecimiento general del tamaño de cristalito en la dirección cristalográfica [110] según aumenta la temperatura de tratamiento, lo que ocurre sea cual sea la formulación y la velocidad de calentamiento. También se observa en todos los casos que los ciclos lentos permiten tamaños mayores de cristalito que los rápidos, ya que un mayor tiempo de tratamiento potencia los procesos de reordenación estructural y crecimiento cristalino.

En cambio no se aprecian diferencias de comportamiento entre las distintas formulaciones, salvo aparentemente en el uso de fundente con o sin litio. Pero si consideramos un error instrumental de 7% (que se justificará en el epígrafe siguiente), tal como muestran las barras de error presentadas en el último gráfico, veremos que las diferencias aparentes se encuentran absorbidas por este error, luego no podemos considerar un diferente comportamiento en el desarrollo de los cristalitos dependiendo del uso de fundentes con litio y deberemos tener en cuenta los contenidos totales de óxidos alcalinos, que difieren según el caolín y el feldespato empleados.

Como veremos después, la dirección cristalográfica empleada en el método de Warren y Averbach no es la más sensible a las variaciones de crecimiento, siendo mucho más sensible la dirección [001].

La falta de conclusiones sobre el efecto de las diferentes variables de composición puede deberse a:

- a. Realmente las composiciones estudiadas no provocan variaciones significativas en el crecimiento de los cristalitos.
- b. La dirección cristalográfica estudiada es poco sensible a las variaciones de tamaño de cristalito en el caso de la mullita que crece en el seno de un fundido, como es este caso.

En este punto es imprescindible recurrir a otros métodos de determinación del tamaño de cristalito que, aunque puedan resultar más complejos, nos aporten más y mejor información, lo que se hará en los epígrafes posteriores.

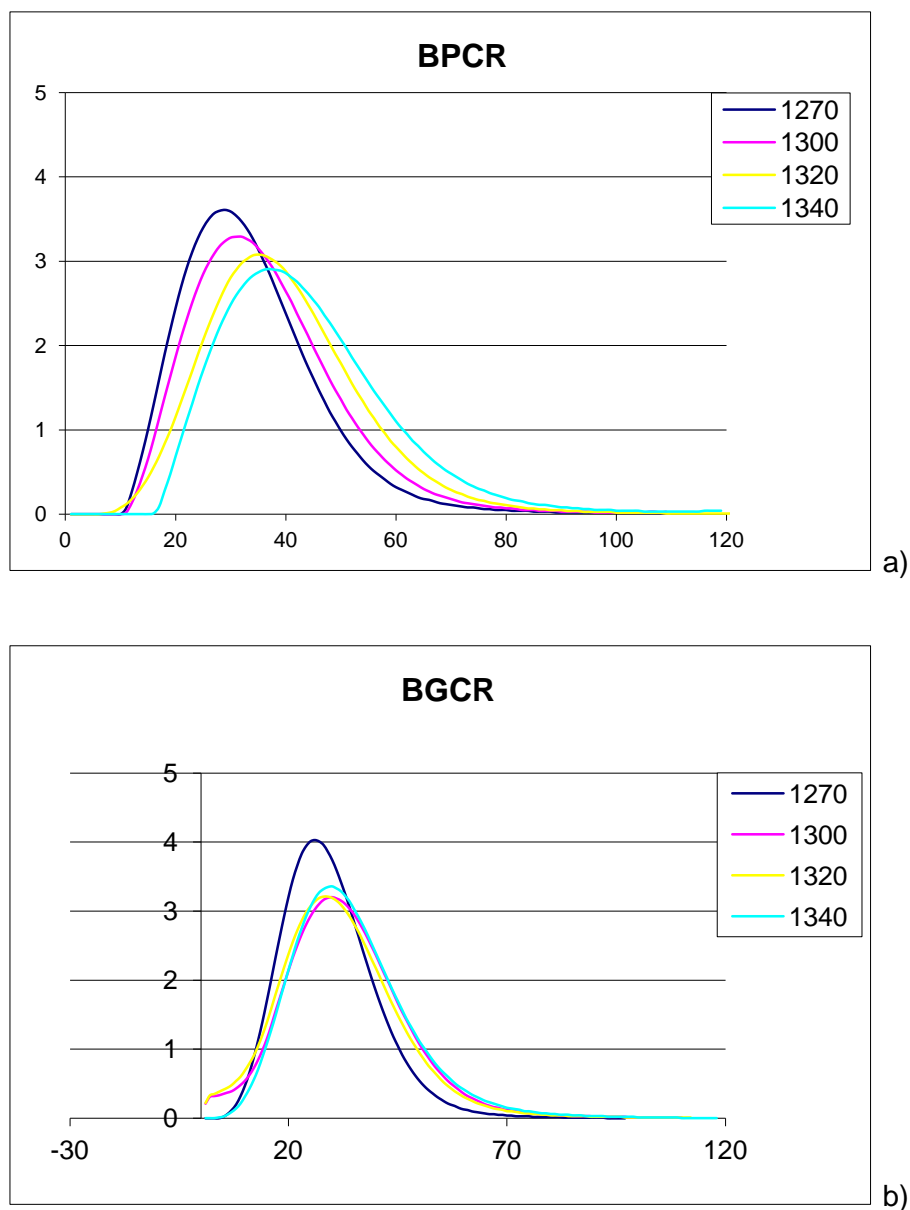
También será importante estudiar la información que aporta este método sobre la distribución de tamaños de cristalito.

En los gráficos para cada formulación, se puede observar una clara tendencia al desplazamiento de la distribución hacia tamaños mayores según aumenta la temperatura de tratamiento, pero manteniendo valores distintos de cero en los tamaños menores. La distribución, por tanto se hace más “ancha” desplazando el valor del máximo a la vez que la frecuencia del mismo se hace menor (figura 3.4.a.).

Es también significativa la aparición de distribuciones que sugieren cierta bimodalidad, mostrando un máximo adicional de menor frecuencia en la zona de tamaños menores. Al tratarse de cristalitas tan pequeños, su aparición podría explicarse por la interacción del fundido con los cristales de cuarzo, en cuyas lagunas puede darse un crecimiento más o menos importante de cristales de mullita de esos tamaños, debido a una abundante nucleación pero escaso crecimiento posterior debido a la dificultad para la migración de los átomos en el seno de un fundido de muy elevada viscosidad (véase figura 3.10.). Podría también considerarse la hipótesis de que se tratara de cristales aislados de la denominada mullita primaria en parte de la bibliografía (Schüller, 1984) consideración que debe rechazarse puesto que esta mullita se desarrolla en estado sólido a menor temperatura y antes de que progrese la liberación de los alcalinos procedentes del feldespatos a temperaturas más elevadas, favoreciendo la nucleación y crecimiento de la mullita denominada secundaria a partir de la redisolución y recristalización de los aluminosilicatos en el fundido (Perry, 1997). A las temperaturas que se han realizado los ensayos de este trabajo se debe considerar que prácticamente toda la mullita que se observa es la que ha crecido en el fundido y así lo muestran las imágenes MEB, en las que se aprecia claramente la morfología acicular asociada a la mullita que crece a partir del fundido, frente a la tabular o escamosa (“scaly” en la literatura en inglés), propia de la primaria (ver figuras 3.11. a y b)

En la figura 3.4. se muestran algunas de las distribuciones obtenidas mediante WinCrysize. En la figura a) se muestra una distribución monomodal y en la b)





*Figura 3.4. Distribuciones de tamaño de cristalito en la dirección [110], obtenidas mediante el programa WinCrysize.*

### 3.1.3 Método de la función de Voigt.

Este método permite obtener una evaluación del tamaño de cristalito utilizando cualquier pico de difracción de rayos X de forma individual y se ha empleado en el estudio de mullitas con relativa frecuencia (Besteiro y col., 1996, Serrano y col., 1996).

Tal como se detalló en el capítulo anterior, para eliminar la componente instrumental de la anchura de pico experimental, debemos emplear un patrón que consideramos bien cristalizado y que presente, por tanto un perfil de DRX libre de componentes debidas al tamaño de cristalito y a las deformaciones de red.

En este estudio se ha utilizado un patrón de mullita sintética proporcionado por el Instituto de Cerámica y Vidrio de referencia MSTD (en Serrano y col., 1996). De este material se ha obtenido un perfil de difracción en las condiciones experimentales detalladas en el capítulo anterior, de manera idéntica al resto de muestras y también se han modelado con el mismo tratamiento matemático (Pseudo Voigt con *Split*). Con los datos descriptivos de cada uno de los picos a estudiar se ha aplicado las ecuaciones de de Keijser y col. (1982), expuestas en el epígrafe 2.4.4.4., para obtener las componentes de ensanchamiento cauchyana y gaussiana.

Las tablas de cálculo para el patrón y una de las muestras de ejemplo se encuentran en el anexo 2.

Los resultados se muestran en las tablas 3.3. con igual formato y leyenda que las 3.2. mostradas para el método de Warren y Averbach.

Pico 110		PROMEDIOS													
(Å)	BGS	BGC	BPS	BPC	MGS	MGC	MPS	MPC	T	B	M	P	G	C	S
L1	696	541	491	631	966	648	1018	636	703	590	817	713	694	793	614
L2	676	546	945	720	944	756	934	764	786	722	849	731	841	875	697
L3	597	623	714	620	967	897	1489	827	842	639	1045	771	912	942	742
L4	692	524	733	751	1333	713	1325	892	870	675	1066	815	925	1021	720
R1	772	614	791	583	966	605	832	748	739	690	788	739	739	840	638
R2	603	589	801	653	924	665	814	709	720	662	778	695	744	786	654
R3	642	582	1213	744	827	807	1218	692	841	796	886	715	967	975	706
R4	614	657	809	760	1051	1122	1134	769	865	710	1019	861	868	902	827
L	666	558	721	680	1052	753	1191	780	800	656	944	757	843	908	693
R	658	611	904	685	942	800	999	730	791	714	868	753	830	876	706

Tabla 3.3.a. Tamaños de cristalito obtenidos por el método de la función de Voigt para la reflexión 110.

Ref 001	PROMEDIOS														
	BGS	BGC	BPS	BPC	MGS	MGC	MPS	MPC	T	B	M	P	G	S	C
(A)															
L1	721	922	236	1047	1433	1902	633	818	964	731	1196	1245	683	756	1172
L2	851	1935	1091	1550	727	585	1753	1405	1330	1357	1295	1171	1450	1106	1630
L3	2843	2658	1104	2048	2454	830	3562	1143	1869	2163	1476	2196	1432	2134	1670
L4	992	2230	905	1505	1750	1253	1474	2023	1516	1408	1625	1556	1477	1280	1753
R1	604	762	781	997	1547	404	1350	2895	921	786	1100	829	1043	1070	721
R2	710	2347	829	1021	985	1297	1036	1416	1205	1227	1184	1335	1076	890	1520
R3	1361	1280	935	1936	725	899	1181	1518	1301	1378	1199	11880	1392	1159	1408
R4	1476	1887	446	1400	1009	863	883	1722	1211	1302	1119	1309	1113	954	1468
L	1352	1936	834	1537	1591	1328	1287	1347	1420	1415	1398	1542	1260	1319	1556
R	1038	1569	748	1339	1180	866	1112	1522	1159	1173	1150	1163	1156	1018	1279

Tabla 3.3.b. Tamaños de cristalito obtenidos por el método de la función de Voigt para la reflexión 001. Los datos en rojo se desestiman de los promedios.

Ref 220	PROMEDIOS													
	BGS	BGC	BPS	BPC	MGS	MGC	MPS	MPC	T	B	M	P	G	S
(Å)														
L1	519	484	334	453	514	493	471	490	470	448	492	502	437	459 480
L2	543	557	543	499	486	513	592	499	529	535	522	525	533	541 517
L3	551	570	495	516	559	521	541	559	539	533	545	550	528	537 542
L4	555	524	508	612	569	507	520	606	550	550	550	539	561	538 562
R1	522	437	506	436	499	707	416	518	505	475	535	541	469	486 524
R2	488	510	527	512	451	692	493	545	527	509	545	535	519	490 565
R3	483	504	456	477	481	524	468	478	484	480	488	498	470	472 496
R4	517	480	491	562	517	502	443	504	502	513	492	504	500	492 512
L	542	534	470	520	532	508	531	539	522	516	527	529	515	519 525
R	503	483	495	497	487	606	455	511	505	494	515	520	489	485 524

Tabla 3.3.c. Tamaños de cristalito obtenidos por el método de la función de Voigt para la reflexión 220.

Ref 111	PROMEDIOS													
	BGS	BGC	BPS	BPC	MGs	MGC	MPS	MPC	T	B	M	P	G	S
(Å)														
L1	425	625	160	610	672	724	1094	593	613	455	771	611	614	638
L2	466	796	1380	716	851	1068	868	696	855	840	871	795	915	819
L3	641	841	1241	1139	1151	721	865	782	923	966	880	838	1007	871
L4	534	1094	1931	564	952	1251	1279	1080	1086	1031	1140	958	1213	997
R1	541	1011	459	672	569	899	1069	518	717	671	764	755	680	775
R2	445	970	2187	621	1223	975	1047	737	1026	1056	995	903	1148	826
R3	916	622	1058	505	879	544	1104	760	799	775	822	740	857	608
R4	527	1140	898	584	1327	750	1054	716	874	787	962	936	813	797
L	516	839	1178	757	906	941	1026	788	869	823	915	801	937	831
R	607	936	1151	596	999	792	1069	683	854	822	886	834	874	752

Tabla 3.3.d. Tamaños de cristalito obtenidos por el método de la función de Voigt para la reflexión 111.

Ref 121	PROMEDIOS															
	(Å)	BGS	BGC	BPS	BPC	MGS	MGC	MPS	MPC	T	B	M	P	G	C	S
L1		440	406	253	477	424	428	490	504	428	394	461	425	431	402	454
L2		525	462	451	511	436	396	456	543	472	487	458	455	490	467	478
L3		418	608	554	514	455	429	538	516	504	524	484	478	531	491	517
L4		582	585	534	615	458	580	542	597	562	579	544	551	572	529	594
R1		461	488	424	467	355	132	458	538	415	460	371	359	472	425	406
R2		524	496	455	499	441	514	467	508	488	493	482	494	482	472	504
R3		505	471	490	556	420	480	477	511	489	505	472	469	508	473	505
R4		550	547	533	583	502	557	503	480	532	553	511	539	525	522	542
L		491	515	448	529	444	458	506	540	492	496	487	477	506	472	511
R		510	501	475	526	430	421	476	509	481	503	459	465	497	473	489

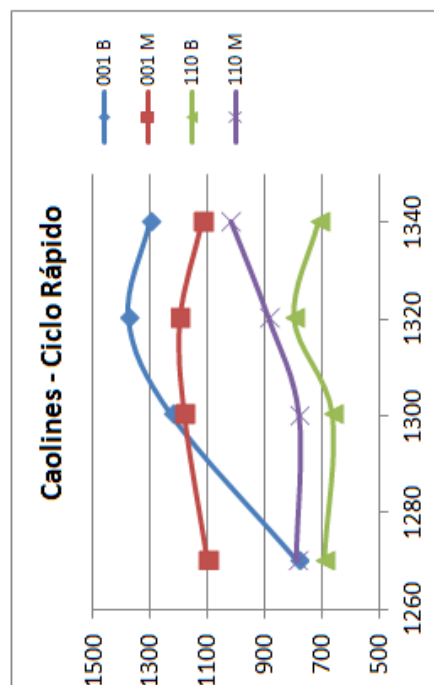
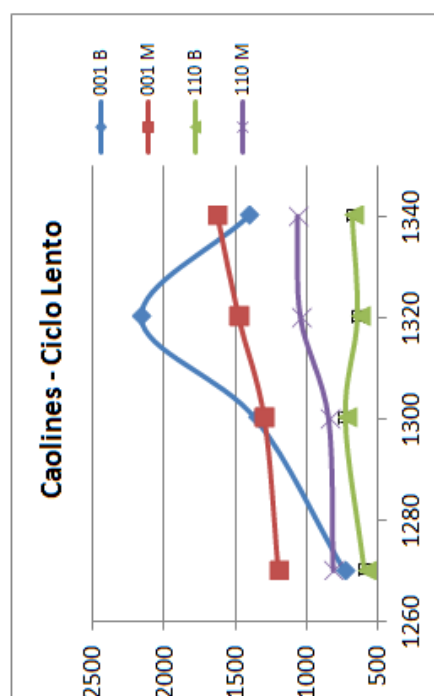
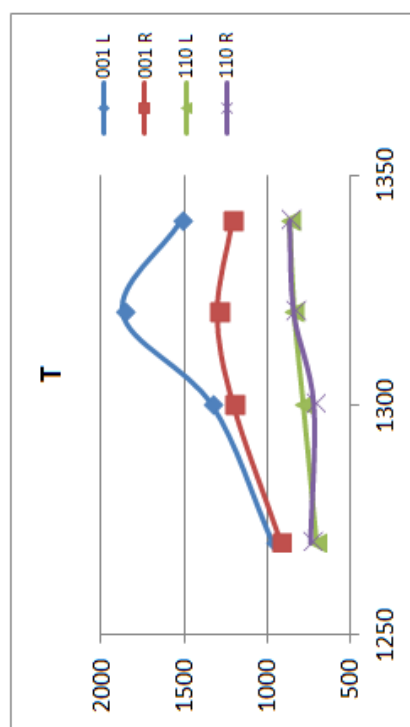
Tabla 3.3.e. Tamaños de cristalito obtenidos por el método de la función de Voigt para la reflexión 121.

Para ayudar en la búsqueda de correlaciones entre los resultados obtenidos en función de las variables empleadas se han confeccionado gráficas aislando cada una de variables de formulación y los dos ciclos de cocción, representando para cada caso el tamaño obtenido frente a la temperatura máxima de cocción.

Pero resulta más esclarecedor comparar los resultados promediados para los conjuntos de datos relacionados con cada una de las variables, tal como se han presentado en las tablas 3.3.

Estos gráficos se presentan a continuación. Además se han emparejado los datos de las reflexiones 001 y 110, asociables a distancias medibles en direcciones paralelas o perpendiculares a la dirección de alargamiento, [001]. Con ello observamos las direcciones que corresponden a la base y a la altura los prismas tal como se observan en los cristales en las fotos MEB (Figura 3.11). Se debe insistir en que aunque relacionemos el tamaño y forma del cristalito a lo que se observa en el microscopio electrónico, no se trata de magnitudes semejantes, concepto en el que se abundará más en el epígrafe siguiente (3.2.)





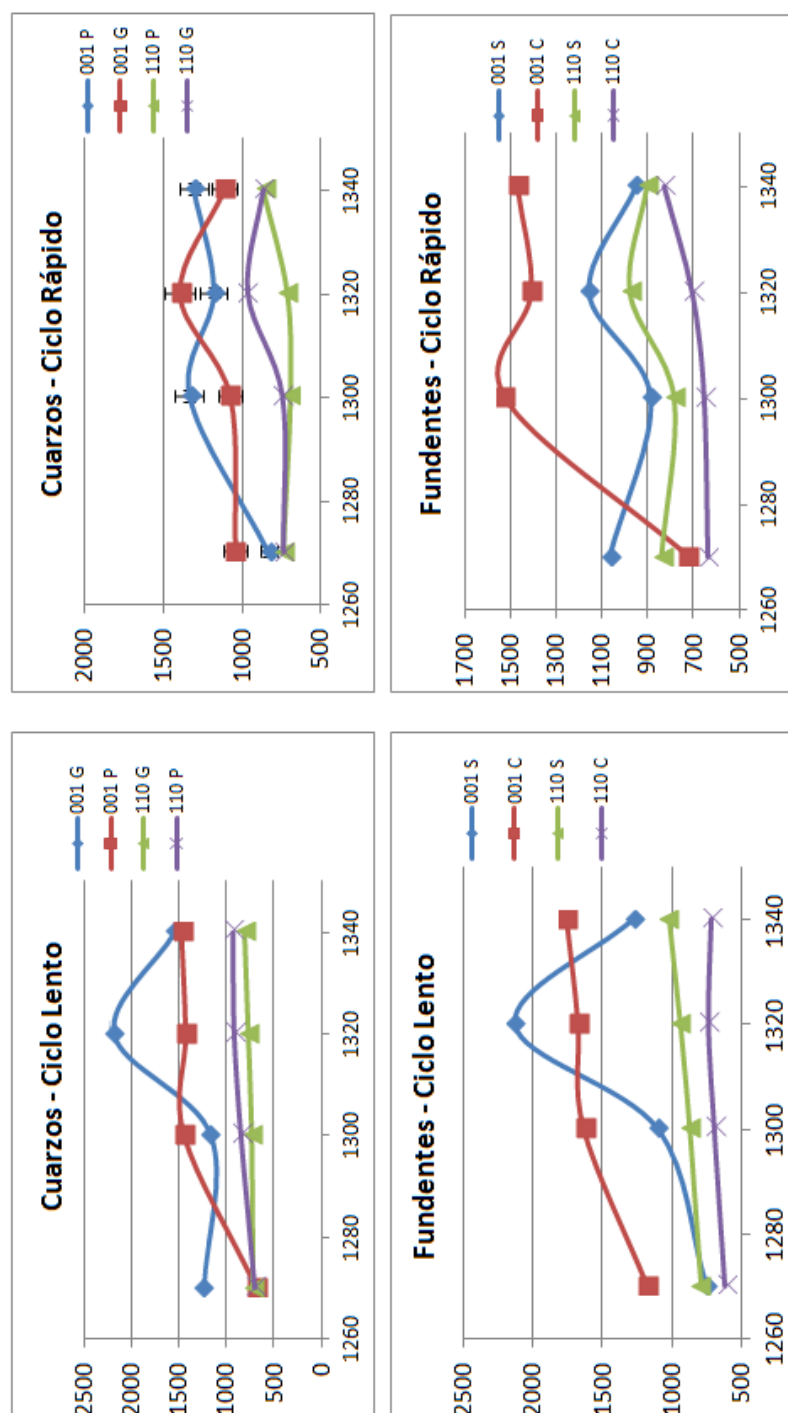


Figura 3.5. Tamaño de cristalito (nm) en las direcciones 001 y 110. Método de la función de Voigt. Se muestran valores promedios para cada variable frente a  $T_{max}$ .

Al analizar los gráficos de nuevo encontramos la tendencia al crecimiento de los cristalitos cuando aumenta la temperatura máxima de calentamiento, con una pendiente mayor en la dirección [001] que en la [110], lo cual es razonable teniendo en cuenta la forma acicular que se observa en los cristales de mullita en porcelanas (Carty y Senapaty, 1998). Dicha observación general está de acuerdo con el hecho de que la dirección [110] es la de menor velocidad de crecimiento cristalino y, consiguientemente, el mayor desarrollo morfológico corresponde a las caras (110) (Serrano, 1995; Serrano y col., 1996). No solo podemos ver la diferencia de tamaño que presentan los cristalitos en las dos direcciones 001 y 110, sino que se constata que esa diferencia de tamaño es mayor según aumenta la temperatura en el rango estudiado. Esto nos daría un factor de forma, expresado por la relación de magnitudes 001/110 (o lo que es equivalente considerando la aproximación a un prisma regular, altura/lado de la base), cada vez mayor. Pero esta tendencia general tiene superpuesta otra también relevante: a 1340°C se observa un cambio de tendencia, sobre todo en los ciclos lentos, apareciendo una disminución de tamaño en la dirección [110]. La explicación a esta situación la tenemos en que comienzan ya los fenómenos de redisolución de los cristales formados, atacados por el fundido, cuya menor viscosidad y situación de mayor energía térmica facilita a disminución del tamaño del entorno ordenado de átomos. De hecho a esta temperatura nos encontramos en el límite de cocción de las porcelanas triaxiales industriales no refractarias (Singer y Singer, 1971; Dinsdale, 1986), que comenzaría a tener problemas de inconsistencia dimensional asociados al exceso de fase fundida, su

menor viscosidad y la desaparición de fases cristalinas (cuarzo y mullita) que soportan internamente la estructura de la pieza

En los ciclos rápidos este efecto no es tan evidente, lo que es razonable puesto que se da menos tiempo al sistema para alcanzar el equilibrio y no se llegan a las condiciones termodinámicas que permiten la redisolución. Lo que se obtiene es un tamaño de cristalito en la dirección [001] bastante homogéneo en el rango de temperaturas estudiado, lo que industrialmente es interesante ya que se tiene un comportamiento estable con diferencias de cocción relativamente importantes, aunque no se obtenga el máximo desarrollo posible de las agujas de mullita, lo que tampoco es una desventaja evidente puesto que un crecimiento de la agujas de mullita por encima del óptimo puede tener el efecto de reducir la efectividad de su empaquetamiento y, por consiguiente, también la resistencia mecánica de la porcelana.

Tampoco se aprecia esta evolución a la máxima temperatura en la dirección [110], pero constatamos que es una dirección que presenta poca sensibilidad al efecto del aumento de temperatura y no presenta ni crecimiento rápido ni redisolución a temperatura más elevada.

En la comparación del caolín de partida vemos dos efectos reseñables: En primer lugar, en el ciclo lento se observa que el caolín poco cristalino tiene un crecimiento más constante en la dirección [001], alcanzando tamaños mayores ya a baja temperatura y manteniéndolos hasta la temperatura máxima. En cambio el caolín muy cristalino comienza en tamaños menores, prácticamente iguales en las direcciones [001] y [110], pero acelera el crecimiento hasta

1320 °C para caer a 1340 °C. Este comportamiento es coherente con la menor energía que se precisa para la transformación térmica de un caolín menos cristalino (menor tamaño de cristalito o mayor desorden estructural). En cambio, cuando la temperatura aumenta y la energía del sistema es suficiente, esa diferencia inicial desaparece y el crecimiento de mullita se equipara.

En el ciclo rápido tenemos una situación bastante similar en cuanto a tendencia, pero observándose un tamaño notablemente inferior en la dirección [001], tanto para las composiciones que emplean caolín poco o muy cristalino.

Este comportamiento muestra también que a la temperatura más elevada de tratamiento, para el caolín poco cristalino y en un ciclo rápido, los cristalitos de mullita ya no presentan la elongación en la dirección [001] previamente observada, si no que los tamaños en las direcciones [001] y [110] son bastante similares. La situación descrita tiene una implicación industrial importante, ya que si se emplean caolines poco cristalinos y ciclos de cocción rápidos, la determinación de la temperatura óptima de cocción se hace crítica, ya que, por encima de esta, la pérdida de la forma acicular de la mullita puede resultar en la pérdida drástica de resistencia mecánica del producto acabado. En el caso estudiado, vemos que la temperatura óptima estaría sobre 1300°C, frente a 1320°C que resulta ser el óptimo en el resto de casos estudiados. Por otro lado debe considerarse que, en un producto industrial de porcelana, las propiedades mecánicas pueden no ser las decisivas y deben tenerse en cuenta otros factores.

En cuanto al tamaño de grano del cuarzo empleado tenemos que, en el ciclo lento y empleando el cuarzo más fino, se observan cristalitos prismáticos asimilables a cubos a 1270°C y creciendo en la dirección [001] con el aumento de la temperatura hasta la 1340 °C, produciéndose poca redisolución. En cambio las fórmulas que contienen cuarzo grueso presentan un comportamiento menos regular: A 1270°C se observan ya cristalitos de mullita de forma alargada, superando, en la dirección [001], el tamaño que presentan en promedio las formulaciones con grano de cuarzo fino. A 1320 encontramos el máximo, para después mostrar la disminución asociada a procesos de redisolución. En general, por tanto, vemos que el cuarzo más fino permite un crecimiento menor de la mullita, pero también proporciona una mayor estabilidad frente al inicio de la disolución de la mullita. Este comportamiento viene explicado por la mayor disolución de sílice en el fundido para el cuarzo fino, lo que aumenta la viscosidad y, por tanto, dificulta la movilidad atómica.

Los promedios encontrados para los ciclos rápidos no permiten sacar demasiadas conclusiones. El comportamiento aparentemente errático del tamaño de cristalito en la dirección [001] puede deberse a la suma de errores que se ponen de manifiesto al hacer los promedios. Ni siquiera teniendo en cuenta el error instrumental calculado del 7% (que se muestra en el gráfico con las barras correspondientes) podría considerarse un comportamiento regular. Además debe tenerse en cuenta que estamos en un sistema químico con diferentes variables que actúan en su evolución con efectos distintos y a veces contrapuesto. Es razonable proponer que en un ciclo de calentamiento rápido no se esté dando el tiempo suficiente para que los factores preponderantes sean realmente

determinantes en la evolución del sistema y esta resulta menos predecible.

De cualquier modo esta situación de menor definición del sistema obliga a estudiar exhaustivamente el comportamiento de las formulaciones de porcelanas que se pretendan utilizar industrialmente en ciclos rápidos de cocción.

Para asegurar una mejora en la menor incidencia de errores de medida en este resultado sería necesario, en un primer paso, un estudio de las condiciones óptimas de obtención de los datos experimentales de difracción de rayos X, práctica que los modernos equipos de DRX han mejorado ostensiblemente.

En cuanto al comportamiento de los fundentes, en primer lugar debemos evaluar la composición química de cada formulación, puesto que no solo importará la cantidad de Li, sino que la cantidad total de óxidos alcalinos presentes influirá decisivamente en el comportamiento de la porcelana. En la tabla de composiciones (tabla 2.2 c y d) comprobamos que las formulaciones que emplean el feldespato de litio tienen entre 2.88 y 3.14 % de óxidos alcalinos ( $R_2O$ ), mientras las que emplean un feldespato potásico presentan entre 4.37y 4.63 %, aunque la diferencia en cantidad de átomos disponibles es inferior, presentando una relación molar frente al Si entre 0.042 y 0.050.

En los ciclos lentos se comprueba que el uso de feldespato de litio favorece el crecimiento de los cristalito de mullita a bajas temperaturas, pero el máximo tamaño lo obtenemos con el feldespato potásico, aunque este presenta también fenómenos de redisolución más marcados a temperaturas superiores.

En los ciclos rápidos, por otro lado, la mayor efectividad del feldespató de litio favoreciendo el crecimiento de los cristálitos de mullita es evidente salvo a la temperatura más baja, aunque como en el resto de casos se tengan tamaños menores que en el ciclo lento.

Industrialmente implica que la simple sustitución de un feldespató alcalino por feldespató potásico, no garantiza en absoluto un mejor comportamiento del fundente en el desarrollo de la mullita si empleamos un ciclo de cocción lento. Es más importante tener en cuenta la composición química total y, por tanto, habría que evaluar si la adición de Li a la fórmula es necesaria y, en caso afirmativo, plantear una forma mineralógica distinta sin sustitución de feldespatos. Pero si se pretende fabricar porcelana con un ciclo de cocción rápido, el uso de feldespató de litio es una medida a tener en cuenta para obtener una mayor elongación de los cristálitos de mullita.

#### **3.1.3.1 *Cálculo del error instrumental.***

Para determinar el error instrumental para el cálculo de los tamaños de cristálito en cada dirección, mencionado en varias ocasiones a lo largo de este epígrafe, se realizaron 20 adquisiciones de datos en los casos de mayor y menor intensidad (número de cuentas) para cada una de las direcciones estudiadas. El promedio de la desviación estándar es del 7%, valor que tomamos como error general en el cálculo del tamaño de cristálito.

En el anexo 4 puede verse un ejemplo del cálculo para realizar esta estimación del error.



### 3.1.4 Kojdecki.

Los datos de este tratamiento se han obtenido mediante el programa AWPX-2, tal como se indicó en el epígrafe 2.4.4.5.

El material utilizado como patrón ha sido igualmente la mullita sintética proporcionada por el Instituto de Cerámica y Vidrio, referenciada MSTD y ya citada anteriormente.

Los resultados que ofrece el programa se muestran en la tabla 3.4., con el mismo criterio que se ha utilizado para los resultados de los métodos anteriores.

De igual modo se representan las gráficas correspondientes en la figura 3.7. para la aproximación de prisma y en la figura 3.8. para la aproximación de cilindro. Se identifica cada curva con una primera letra que refiere al parámetro medido (L, A, B o R) y una segunda letra que identifica la variable promediada, según la denominación habitual en este trabajo (ciclos L y R, caolines B y M, cuarzos G y P, fundentes C y S).

Un ejemplo de resultados del programa AWPX2, con el que se ha llevado a cabo este método, puede verse en el anexo 5.

Aunque el método provee también una aproximación de tamaños según un modelo de esfera, este se ha eliminado de la discusión puesto que resulta evidentemente muy alejado de la forma real de los cristalitos de mullita y no aportaba ninguna información relevante al presente estudio.

Si analizamos los resultados de la aproximación a prisma, que sería la que podría dar una descripción de los cristalitos aparentemente más próxima a la geometría que se observa en las imágenes MEB, encontramos un primer comportamiento general

similar al que ya se describía con el método de la función de Voigt: Se separan claramente los tamaños de cristalito en la direcciones 001, por un lado y 100 y 010 por otro. En este caso además se observa que los tamaños 100 y 010, que representarían la base del prisma alargado, tienen valores muy semejantes, lo que concuerda con las imágenes MEB que veremos posteriormente.

También podemos observar la tendencia al aumento del volumen de los cristalitos con la temperatura máxima, sobre todo en la dimensión L, lo que indicaría cristalitos cada vez más alargados en todo el rango de temperaturas estudiado. Por otro lado en todos los casos el volumen de los cristalitos resulta mayor en los ciclos lentos frente a los rápidos, advirtiéndose esta diferencia tanto en L como A y B.

Pero más allá de estas consideraciones generales se observa que los datos obtenidos con esta metodología no muestran una respuesta sensible a los complejos procesos que se están produciendo en el seno del fundido de porcelana.

Así como en otros trabajos en los que se ha utilizado este método con diversos materiales policristalinos (Kojdecki y Mielcarek, 2000 y 2001, Kojdecki, 2004) e incluso con mullitas sintetizadas en otros sistemas (Kojdecki y col., 2007) los resultados obtenidos resultan coherentes y sensibles a los parámetros de experimentación, en este caso no ocurre lo mismo.

PRISMAL(001)										PROMEDIOS									
CICLO	BGS	BGC	BPS	BPC	MGS	MGC	MPS	MPC	T	B	M	P	G	C	S				
L1	1146	1286	548	901	913	762	6474	1715	1039	970	1130	1055	1027	1166	869				
L2	1013	2797	560	907	836	1010	727	488	842	827	858	808	953	959	784				
L3	919	1035	575	863	772	1180	828	861	879	848	910	847	977	985	774				
L4	739	731	854	1149	753	2196	844	686	994	868	1120	1080	1105	1191	798				
R1	715	1021	670	5593	659	851	831	568	759	802	727	716	812	813	719				
R2	3328	796	751	912	617	946	858	949	833	820	843	839	786	901	742				
R3	949	1127	682	967	738	902	771	754	861	931	791	802	929	938	785				
R4	876	754	708	1184	806	1056	1005	986	922	881	963	958	873	995	849				
L	954	1017	634	955	819	1287	800	1087	939	878	1004	947	1015	1075	806				
R	847	925	703	1021	705	939	866	814	844	858	831	829	850	912	774				

Tabla 3.4.a. Tamaños de cristalito (Å) obtenidos por el método Kojdecki. Aproximación de prisma. Magnitud L (dirección [001]).

PRISMA A(100)										PROMEDIOS									
CICLO	BGS	BGC	BPS	BPC	MGS	MGC	MPS	MPC	T	B	M	P	G	C	S				
L1	453	465	269	438	441	442	641	589	467	406	528	484	450	484	451				
L2	460	991	272	504	428	387	372	225	455	557	353	365	567	527	383				
L3	523	534	347	519	503	488	422	435	471	481	462	452	512	494	449				
L4	481	433	406	608	414	690	474	455	495	482	508	508	505	547	444				
R1	410	483	390	590	357	438	435	327	429	468	389	423	422	460	398				
R2	592	427	452	413	359	432	387	493	444	471	418	423	453	441	448				
R3	491	499	382	570	388	375	396	421	440	486	395	422	438	466	414				
R4	471	422	471	663	438	398	403	395	458	507	409	461	432	470	446				
L	479	606	324	517	447	502	477	426	472	481	463	452	508	513	432				
R	491	458	424	559	386	411	405	409	443	483	403	432	436	459	426				

Tabla 3.4.b. Tamaños de cristalito (Å) obtenidos por el método Kojdecki. Aproximación de prisma. Magnitud A (dirección [100]).

PRISMA B(010)										PROMEDIOS					
CICLO	BGS	BGC	BPS	BPC	MGs	MGC	MPS	MPC	T	B	M	P	G	C	S
L1	462	456	253	446	450	450	653	600	471	404	538	488	455	488	454
L2	468	972	278	513	436	395	379	229	459	558	360	372	568	527	390
L3	533	544	353	529	512	496	431	445	480	490	471	461	521	503	457
L4	491	441	414	619	422	704	482	464	505	491	518	518	514	557	452
R1	417	474	396	602	364	448	443	333	435	472	397	431	426	464	405
R2	603	436	460	421	366	441	394	503	453	480	426	431	461	450	456
R3	500	509	389	581	395	382	404	429	449	495	403	430	447	475	422
R4	479	429	479	676	446	405	410	403	466	516	416	470	440	478	454
L	488	603	324	527	455	511	486	435	479	486	472	460	515	519	439
R	500	462	431	570	393	419	413	417	451	491	410	440	443	467	434

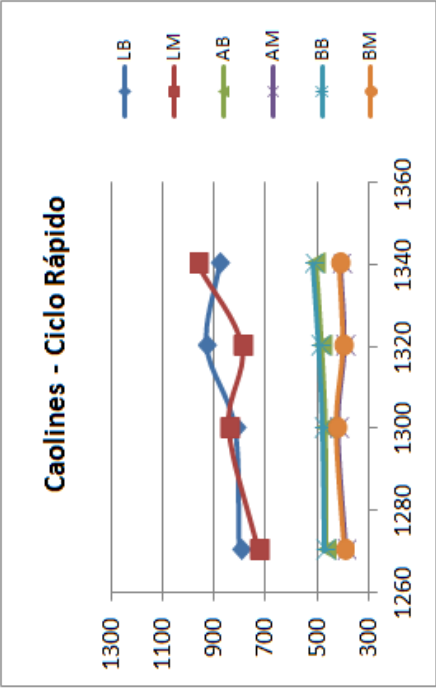
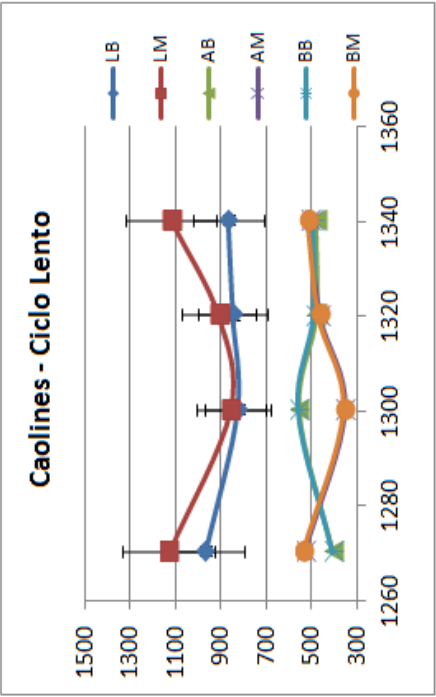
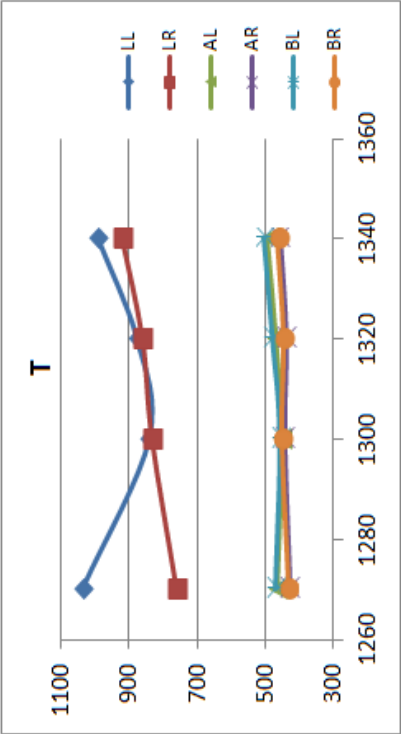
Tabla 3.4.c. Tamaños de cristalito ( $\text{\AA}$ ) obtenidos por el método Kojdecki. Aproximación de prisma. Magnitud B (dirección [010]).

CILINDRO L(001)									PROMEDIOS						
	BGS	BGC	BPS	BPC	MGS	MGC	MPS	MPC	T	B	M	P	G	C	S
L1	1319	1725	528	785	907	727	5264	1883	1125	1089	1172	1065	1170	1280	918
L2	1031	1473	531	902	930	1107	767	1049	974	984	963	881	1135	1133	815
L3	967	1039	638	832	625	1260	772	828	870	869	871	826	973	990	751
L4	722	727	759	1231	753	4222	860	869	846	860	827	894	734	942	774
R1	726	1086	638	6851	610	802	849	523	748	817	696	684	806	804	706
R2	4362	821	582	960	579	991	877	1013	832	788	865	834	797	946	679
R3	1020	1194	645	1011	726	865	740	1015	902	968	837	834	951	1021	783
R4	877	745	668	995	833	1366	1059	1220	970	821	1120	1024	955	1082	859
L	1010	1241	614	938	804	1031	800	1157	954	951	959	917	1003	1086	814
R	874	962	633	989	687	1006	881	943	863	848	879	844	877	963	757

Tabla 3.4.d. Tamaños de cristalito ( $\text{\AA}$ ) obtenidos por el método *Kojdecki*. Aproximación de cilindro. Magnitud L (dirección [001]).

CILINDRO										PROMEDIOS									
	BGS	BGC	BPS	BPC	MGS	MGC	MPS	MPC	T	B	M	P	G	C	S				
L1	541	548	298	526	483	516	742	686	543	478	607	563	522	569	516				
L2	536	500	306	603	533	458	452	539	491	486	496	482	507	525	457				
L3	641	628	464	605	504	546	481	492	545	585	506	515	580	568	523				
L4	568	510	449	744	491	983	567	691	625	568	683	654	638	732	519				
R1	497	558	446	679	401	510	507	376	497	545	449	487	492	531	463				
R2	699	511	430	497	410	504	456	597	513	534	492	482	531	527	499				
R3	589	577	426	696	446	431	463	658	536	572	500	520	511	591	481				
R4	556	503	545	654	530	494	476	489	531	565	497	531	521	535	527				
L	572	547	379	620	503	626	561	602	551	529	573	554	562	598	504				
R	585	537	462	632	447	485	476	530	519	554	484	505	514	546	492				

Tabla 3.4.e. Tamaños de cristalito (Å) obtenidos por el método Kojdecki. Aproximación de cilindro. Magnitud R (radio del cilindro).





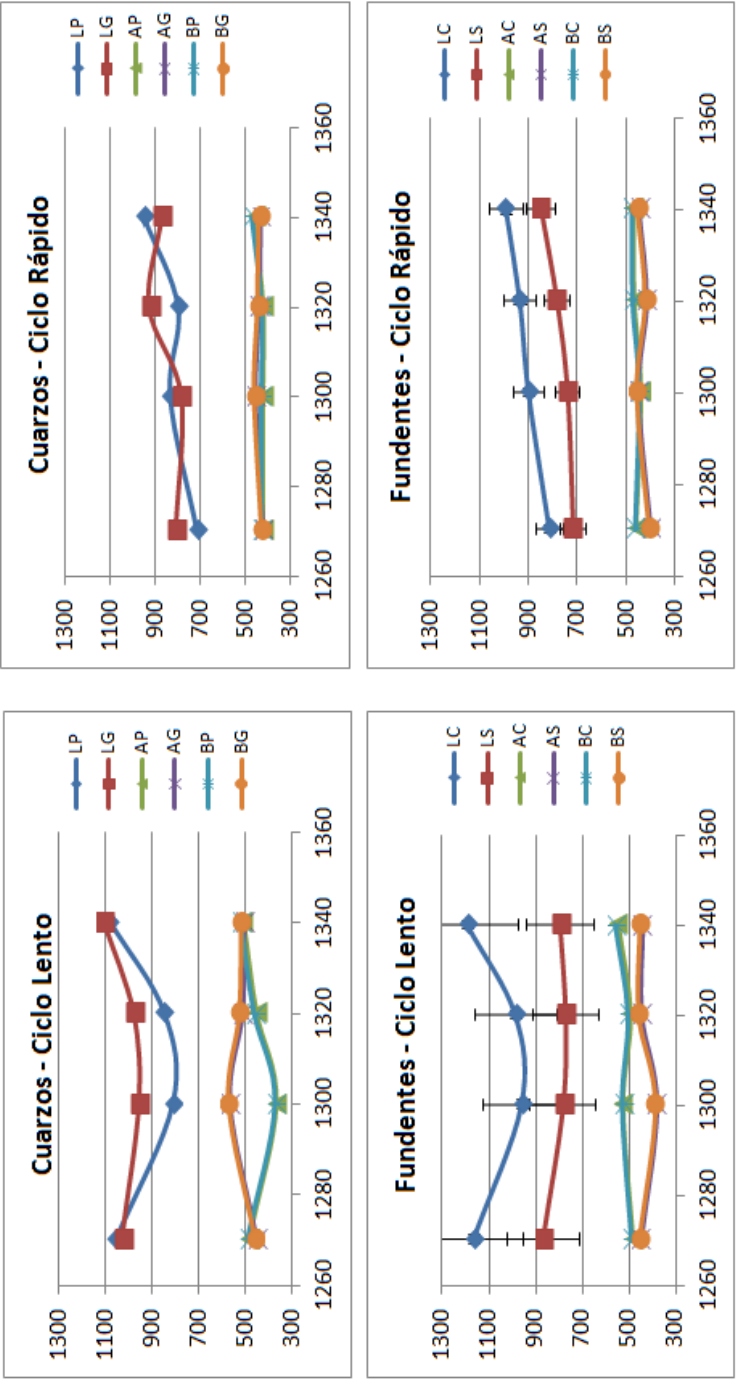
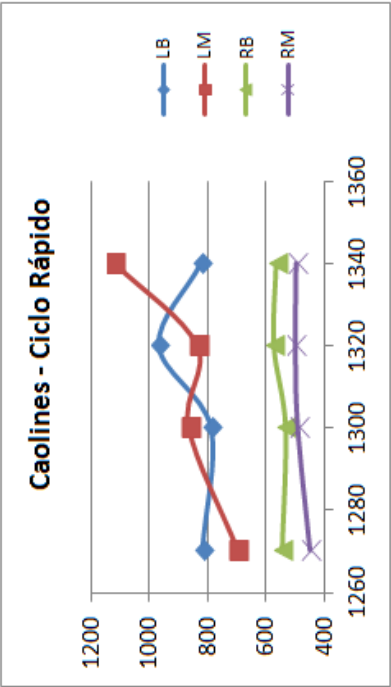
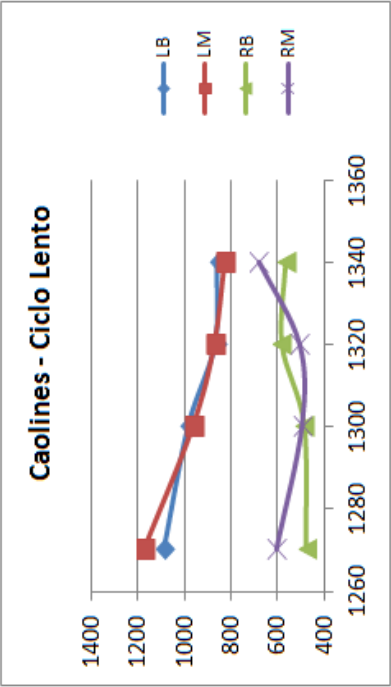
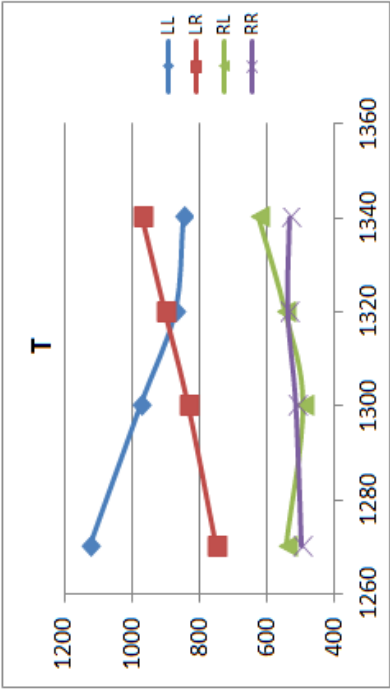


Figura 3.7. Tamaño de cristalito (Å) según las direcciones L, A y B del prisma modelado. Método Kojdecki. Se muestran valores promedios para cada variable frente a  $T_{max}$



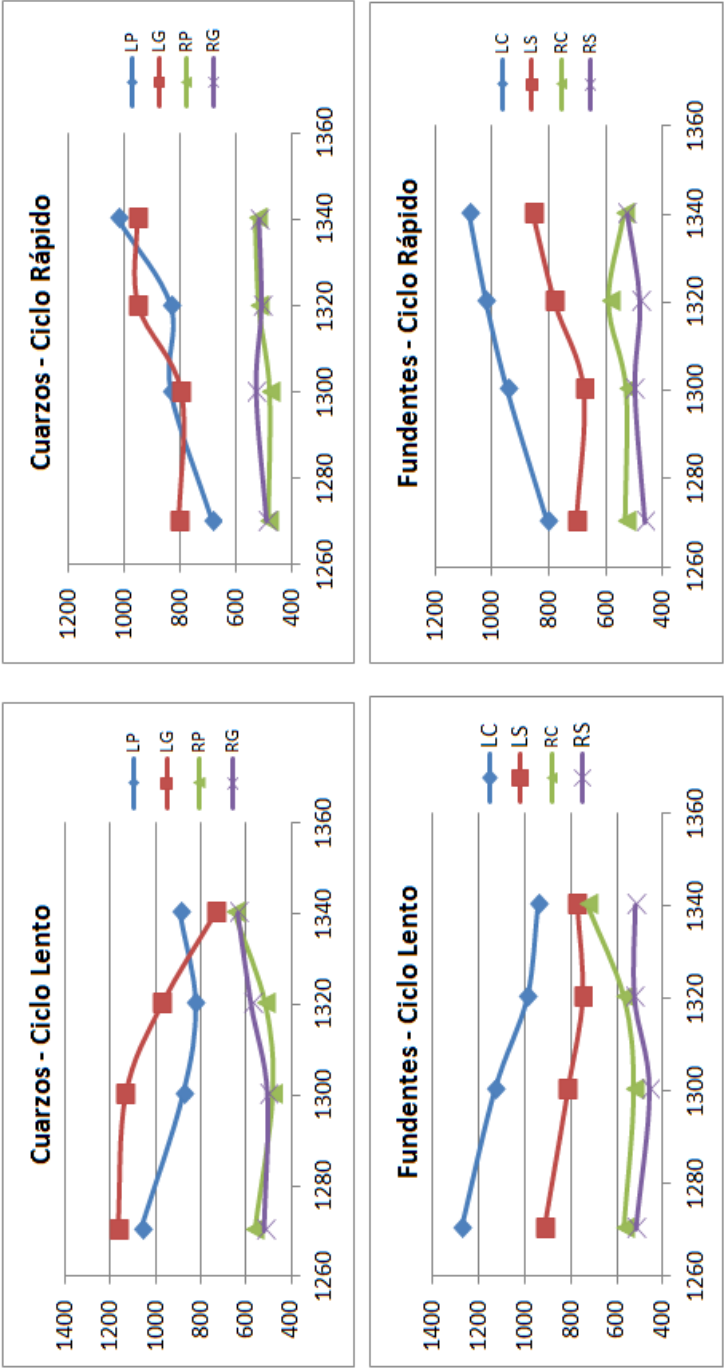


Figura 3.8. Tamaño de cristalito ( $\text{\AA}$ ) según las direcciones L, R del cilindro modelado. Método Kojdecki. Se muestran valores promedios para cada variable frente a  $T_{max}$ .

En primer lugar se observa que los errores calculados (columna R) resultan del orden del 18%, cuando en los trabajos consultados (particularmente en Kojdecki y col., 2007) esa misma estimación del error es de apenas 3%. De hecho valores de R mayores del 5% ya identifican el conjunto de datos como malo. En segundo lugar la dispersión de resultados en los valores de L, que puede verse en las tablas tanto par la aproximación de prisma como de cilindro, hace que se pueda poner en duda el significado de los valores promedio. Por último, rechazaríamos la aproximación de cilindro totalmente, ya que ofrece resultados poco congruentes con el comportamiento físico-químico observado en la formación de las fases de porcelanas triaxiales.

Comparando el método experimental de trabajos anteriores en los que se ha empleado este mismo método con buenos resultados, encontramos que una diferencia fundamental es la definición de los picos experimentales. En el presente estudio, pese a realizarse el registro de datos de DRX con un paso de  $0.02^\circ 2\theta$  y 25 s de tiempo de adquisición, la intensidad total (número de cuentas) y la relación pico/fondo no han sido suficientes para poder extraer adecuadamente el perfil real de los cinco picos.

### ***3.2 Análisis de tamaño de grano mediante microscopía.***

El concepto de cristalito está asociado de manera inseparable a la difracción de rayos X por la red cristalina y debe entenderse exactamente que se trata de la parte del espacio cristalino que difracta los rayos X de forma coherente. Por tanto el cristalito físicamente no es directamente asimilable a los cristales que se observan con métodos de microscopía.

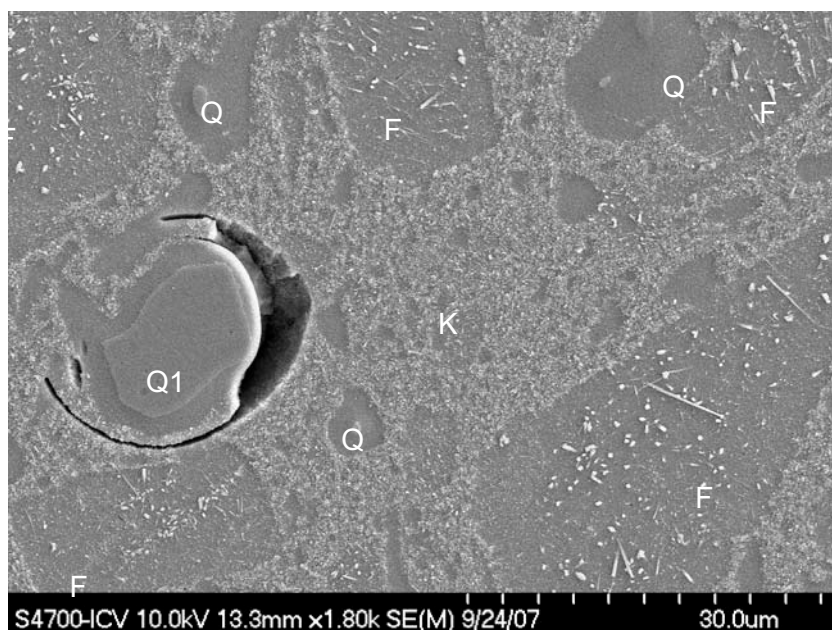
Salvando este hecho, diversos trabajos han venido a relacionar las medidas de tamaño de cristalito realizadas por técnicas de difracción de rayos X con las formas y tamaños observadas microscópicamente (Sainz y col., 1997 y 2000; Yoon y col., 2008).

Los métodos simplificados (de la función de Voigt y de Warren-Averbach) suministran información heterogénea relativa a las direcciones de difracción y son particularmente útiles en el estudio de materiales nanocristalinos en los que hay alguna dirección de difracción especialmente relevante por relacionarse con el desarrollo de una cara de mucha mayor presencia morfológica, como ocurre en fases nanocristalinas laminares. Un ejemplo de este caso son las caolinitas (Clausell y col. 2007, Pardo y col., 2009), en las que además las medidas de tamaño de cristalito son directamente comparables y de un orden de magnitud similar a las medidas directas obtenidas por microscopía electrónica. Cuando no existe una conexión tan directa entre tamaños de cristalito medidos por difracción de rayos X y tamaños fácilmente accesibles por medición directa sobre imágenes de microscopía electrónica, se requieren

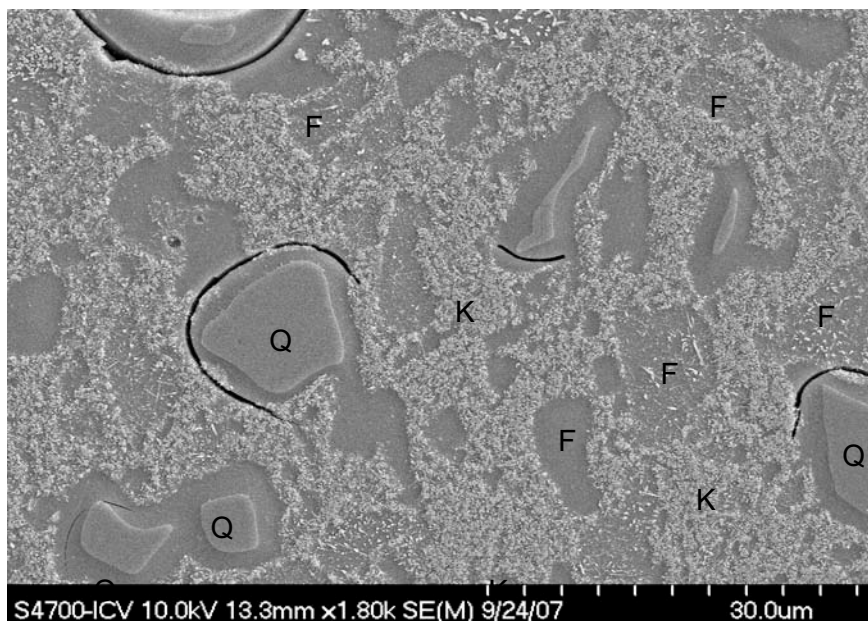
análisis exhaustivos de la microestructura de los cristales para comprobar la relación existente entre mecanismos de crecimiento del cristalito y del cristal. Tal es el caso de la mullita, como puede verse en los trabajos de Sainz y col. Citados.

A continuación se muestran aspectos morfológicos y texturales de detalle reconocibles en la porcelana en sección pulida y aspectos generales en superficies de fractura.

El aspecto general de las distintas fases de la porcelana cocida puede observarse en las figuras 3.9. a) y b).



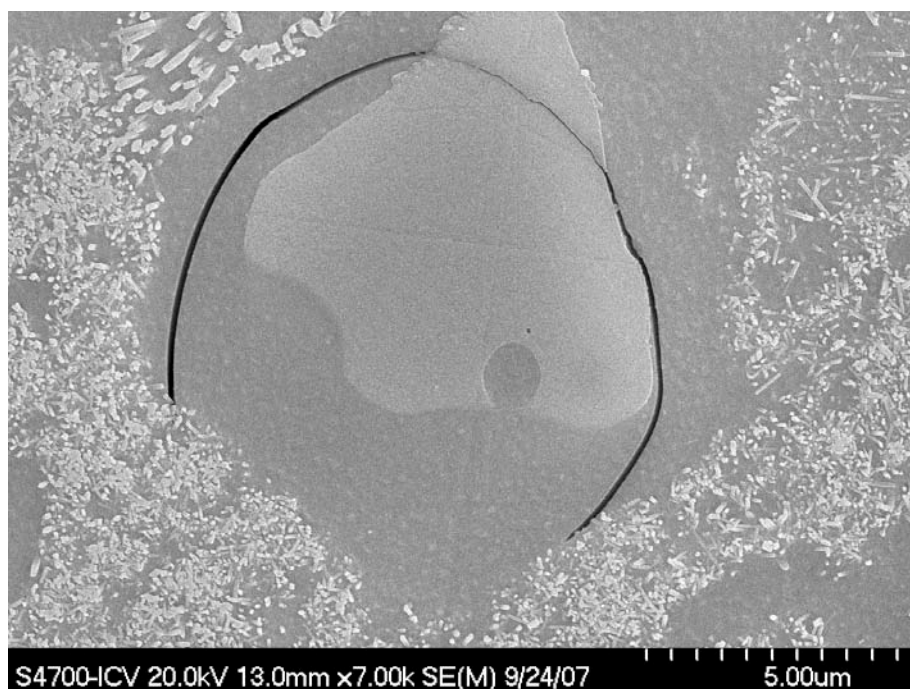
*Figura 3.9.a) Imagen MEB de la muestra MGSL4 en superficie pulida.*



*Figura 3.9.b) Imagen MEB de la muestra MGSL4 en superficie pulida.*

En estas imágenes se observan distintas zonas de composición de la porcelana y que se encuentran habitualmente en las porcelanas triaxiales: Lagunas de origen feldespático (F) donde crecen cristales aciculares de mullita bien desarrollados y de tamaño grande; una matriz relativamente continua de cristales de mullita con un menor grado de desarrollo, donde se aprecia una forma menos alargada de los mismos (K) y cristales de cuarzo parcialmente disueltos, rodeados de vidrio (Q). Los granos de cuarzo pequeños, casi totalmente disueltos, no presentan las fracturas asociadas a la transformación  $\alpha$ - $\beta$ , habitualmente asociadas a los ciclos de calefacción y enfriamiento. En cambio el grano de cuarzo más grande (Q1), también parcialmente disuelto, muestra una grieta incompleta de tamaño notable a su alrededor. La aparición de estos campos es coherente con los procesos térmicos de fabricación de

porcelana, tal como se explicaron en el epígrafe 1.1.2. (Martín-Márquez, Rincón y Romero, 2010; Lee e Iqbal, 2001; Lee y col., 2008).



*Figura 3.10. Imagen MEB de la muestra MGSL4 en superficie pulida.  
Grano de cuarzo en detalle.*

En la figura 3.10. puede verse un detalle de un grano de cuarzo rodeado de la habitual grieta de contracción. A su alrededor observamos la zona de fusión altamente rica en Si, que tendrá una viscosidad elevada en estado fundido. En su seno pueden verse granos de mullita de muy pequeño tamaño. Estos granos podrían ser los responsables de que apareciera la distribución bimodal en el método de Warren-Averbach, tal como se mencionó en el epígrafe 3.1.2.





*Figura 3.11. Imagen MEB de la muestra MGSL4 en superficie pulida. Zona de fundido feldespático en detalle.*

En el detalle de la zona de fundido feldespático (figura 3.11.) podemos ver grandes agujas de mullita rodadas de vidrio. En estas zonas la cristalización ocurre en el seno del fundido y los cristales se pueden desarrollar sin condicionantes estructurales de inicio, como si ocurre en la matriz caolinítica, en la que la mullita se desarrolla a partir de la estructura precursora de la propia caolinita. Del mismo modo la redisolución de mullita a alta temperatura afectará en primer lugar a estas zonas de fundido de feldespato.

En la figura siguiente (3.12.) puede verse una serie de imágenes que resume los distintos aspectos físicos en los que podemos observar los granos de mullita en una porcelana.

Las fotos a) y b) corresponden a una muestra de baja temperatura (1270 °C). La primera tomada en una zona de crecimiento sobre restos de caolín de origen e interacción con el fundente. Se observa el poco alargamiento de los cristales de mullita. En cambio la imagen b) corresponde a una zona rica en fundido, donde los cristales de mullita ya presentan una elongación mayor.

Las imágenes c) y d) son de la misma muestra a 1300 °C, ambas de la zona de crecimiento de mullita en el fundido. Se aprecia el ostensible mayor alargamiento de dichos cristales.

Finalmente las imágenes e) y f) corresponden a la misma muestras a 1320 °C, temperatura a la que se tiene el máximo tamaño de cristalito.

En esta secuencia podemos observar que la evolución del tamaño de cristalito se puede relacionar, en el caso de la mullita, con el tamaño y forma de los cristales observados, al menos cualitativamente. También es evidente que no se trata de una identificación de un parámetro con otro: teniendo en cuenta que el tamaño promedio de cristalito en la dirección [001] calculada por el método de la función de Voigt, está en torno a 100 nm (1000 Å)

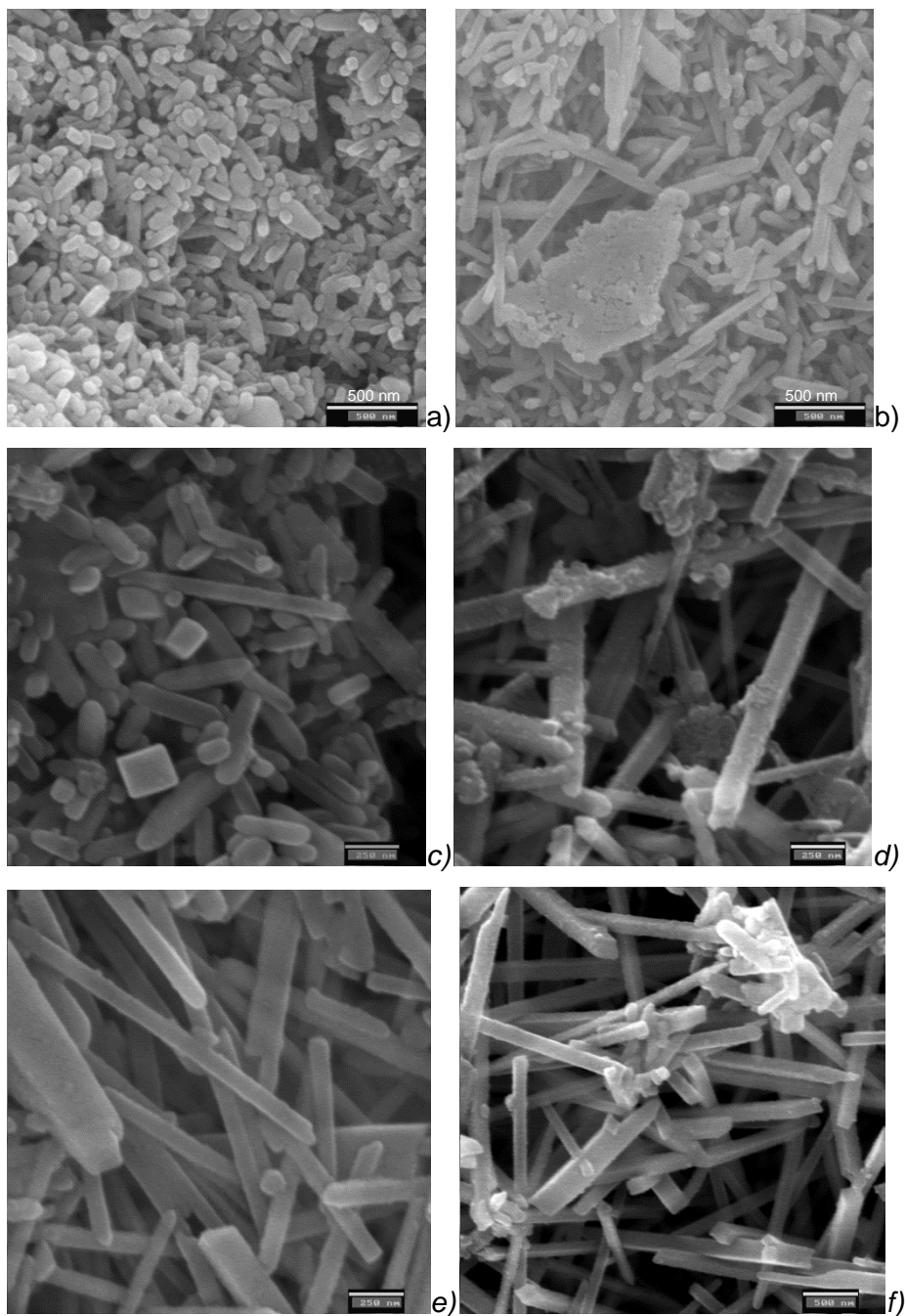
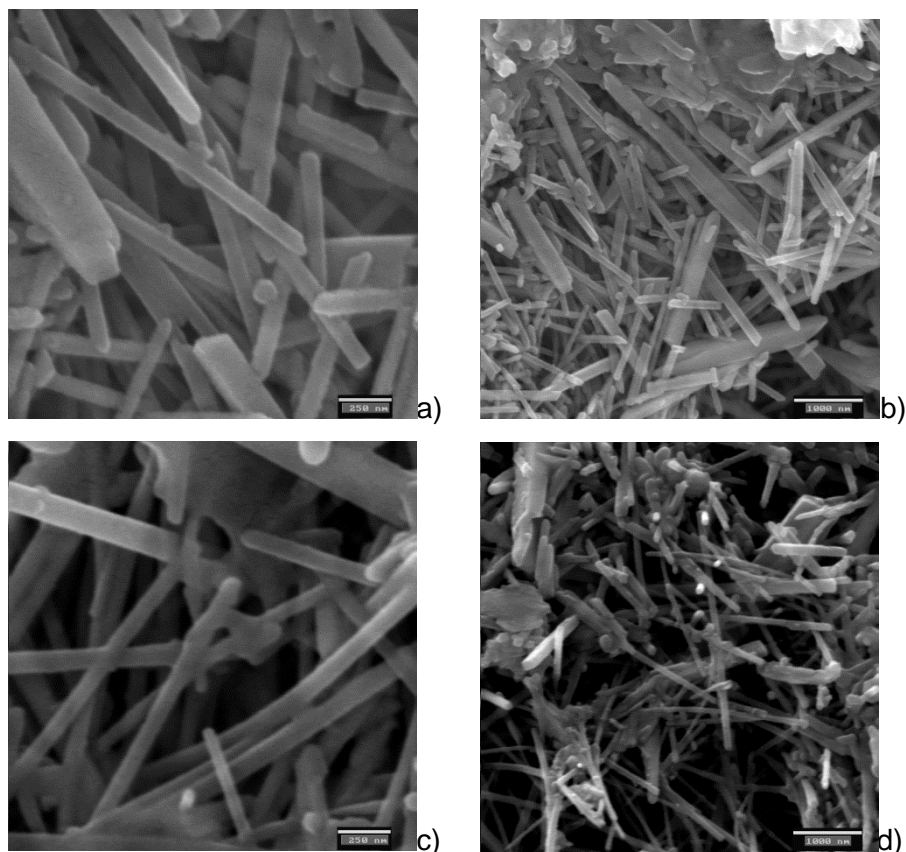


Figura 3.12. Fotografías MEB de: a) y b) MGSL1, c) y d) MGSL2, e) y f) MGSL3. Muestras atacadas con HF.



*Figura 3.13. Fotografías MEB de: a) y b) MGSL3, c) y d) MGSR3. Muestras atacadas con HF. Las imágenes a) y c) tienen el mismo aumento (testigo=250 nm), al igual que b) y d) (testigo=1000 nm).*

El otro efecto general que se observaba en el tamaño de cristalito era que los ciclos rápidos presentaban siempre valores de 001 menores. Las imágenes de la figura 3.13. corresponden a una misma composición (MGS) y a la misma temperatura máxima (1320 °C). Pero a) y b) se han calentado en un ciclo lento y c) y d) en uno rápido. Se comprueba, como esperábamos, que el tamaño de los cristales en el ciclo rápido es menor que el del ciclo lento. De nuevo

la tendencia observada con el tamaño de cristalito es relacionable con lo que ocurre en el tamaño de los cristales.

Se puede concluir que los tamaños de cristalito medidos en la dirección [110] son del mismo orden de magnitud que las bases de los prismas alargados que se observan en microscopía. En la dirección [001] la relación entre los tamaños medios en MEB y los tamaños aparentes de cristalito  $D_v(001)$ , está entre 4 y 8 con la moda cerca de 8.

### ***3.3 Evolución de los granos de cuarzo.***

Gran parte de las características del comportamiento de las porcelanas en su procesamiento están determinadas o pueden explicarse por la cantidad de silicio que haya pasado al fundido. Por otro lado también es interesante saber qué cantidad de sílice queda todavía por los problemas que puede acarrear en el enfriamiento por las diferencias de dilatación térmica y el cambio dimensional que se produce en la transformación  $\alpha$ - $\beta$ .

Para evaluar la evolución del cuarzo recurrimos a estudiar sus picos de difracción principales, cuya intensidad variará proporcionalmente a la cantidad de sílice existente.

En primer lugar vemos el efecto de la temperatura. Como era de esperar se observa perfectamente la disminución de la cantidad de cuarzo presente según aumenta la temperatura (figura 3.14.). También es apreciable la diferencia entre ciclos lentos y rápidos, quedando más cantidad de sílice en estos últimos.

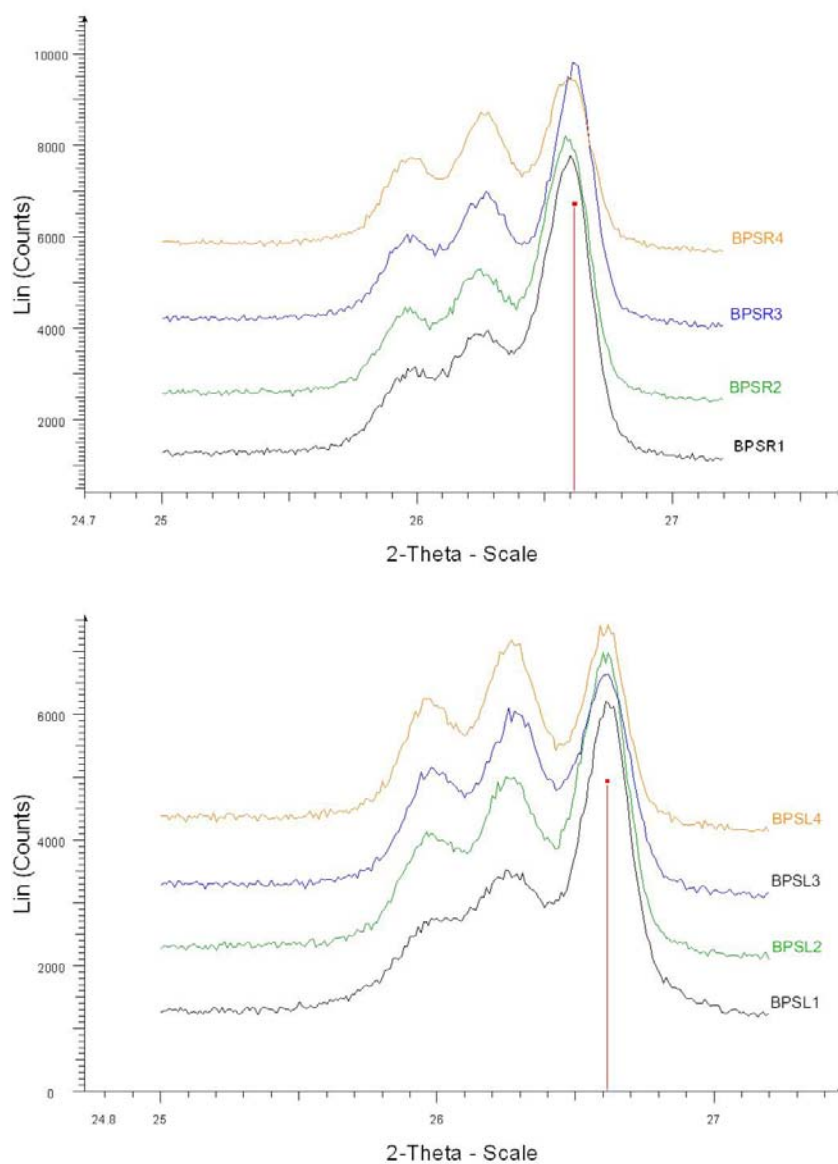
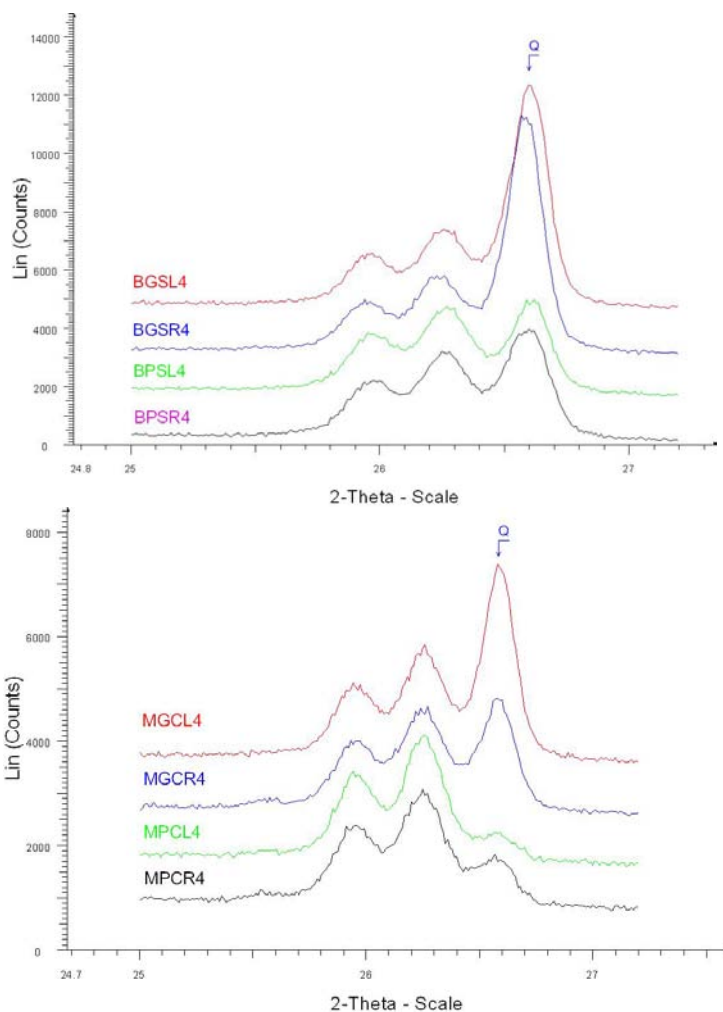


Figura 3.14. Evolución del cuarzo con la temperatura.



*Figura 3.15. Evolución de cuarzo según el tamaño de grano.*

Todavía es más evidente la diferencia de comportamiento entre el cuarzo de grano fino y el de grano grueso (figura 3.15.). Se observa perfectamente la notablemente mayor cantidad de cuarzo que se ha disuelto en el vidrio cuando se ha utilizado el grano fino. Evidentemente esta diferencia debe tener consecuencias en el comportamiento del fundido.

## 4 CONCLUSIONES FINALES.

Se han evaluado tres métodos de determinación del tamaño de cristalito en mullitas de porcelanas triaxiales que podían resultar un estándar de control de proceso en la industria cerámica o como herramienta para predecir el comportamiento de fórmulas de ensayo.

El método de Warren y Averbach resulta simple de implementar dado que hay programas informáticos que toman los datos del perfil de difracción de rayos X directamente del registro instrumental y realizan los cálculos sin necesidad de preparar los datos ni realizar otros ajustes ni cálculos. Ofrece además las distribuciones de tamaños de cristalito y de deformaciones de red, datos que pueden ser de gran interés. Por el contrario necesita dos reflexiones de la misma dirección cristalográfica, y esto limita las posibilidades reales de utilización. En el caso de las mullitas de porcelanas estudiadas en el presente trabajo la elección se limitaba a la pareja de reflexiones 110-220, que aportan información limitada sobre el crecimiento de los cristalitos ya que es una dirección poco sensible a las variables estudiadas debido a que, como se ha indicado en los resultados, corresponde a la dirección de menor velocidad de crecimiento cristalino. Esto no impide que sea una buena herramienta en otros casos (Amigó y col. 2005).

El método de la función de Voigt, se ha utilizado con buenos resultados en este tipo de materiales (Serrano y col., 1996; Sainz y col. 1997), obteniendo buenas correlaciones con los valores obtenidos con el método de Warren y Averbach. Tiene la ventaja de poder aplicarse a un solo pico, con lo que se pueden determinar



tamaños de cristalito en distintas direcciones con facilidad. Solo proporciona valores promedio de tamaño y deformaciones de red, pero no da datos de distribución de los mismos. En el presente estudio es el método que mejores resultados ha ofrecido tanto por sus menores exigencias como por su facilidad de utilización de diversas direcciones.

El método de Kojdecki proporciona una descripción más completa de la microestructura real de materiales policristalinos, al incluir una modelización de tamaño y forma promedio de cristalitos, y proporciona así mismo distribuciones de tamaños de cristalito y de deformaciones de red. Tiene el inconveniente de que precisa analizar varios picos de difracción (al menos 5) y que además deben estar bien definidos, lo que es bastante exigente en cuanto a la calidad de los perfiles experimentales de difracción e implica mucho tiempo de adquisición de datos. En el presente trabajo no se han obtenido resultados sensibles a las variables propuestas. Por otro lado se ha observado una dispersión de resultados muy elevada, que sería minorada con una mejor adquisición de datos de difracción.

Se ha realizado observación de las mullitas obtenidas mediante MEB, intentando contrastar si puede determinarse una correspondencia cualitativa entre medidas de rayos X (tamaño de cristalito) y el desarrollo de los cristales de mullita que se observa mediante microscopía.

Los métodos simplificados (de la función de Voigt y de Warren-Averbach) suministran información heterogénea relativa a direcciones de difracción y se han mostrado particularmente útiles en el estudio de materiales nanocristalinos en los que hay alguna

dirección de difracción especialmente relevante por estar relacionada con el desarrollo de una cara de mucha mayor presencia morfológica. Esto ocurre en fases nanocristalinas laminares, como por ejemplo las caolinitas (Clausell y col., 2007; Pardo y col., 2009) donde además las medidas de tamaño de cristalito son directamente comparables y de valor similar a las magnitudes obtenibles por microscopía electrónica.

Este no es el caso de la mullita, puesto que no existe una conexión tan directa entre tamaños de cristalito por difracción y tamaños fácilmente accesibles por medición directa en microscopía electrónica. Para llegar a alguna correlación se han requerido análisis exhaustivos de la microestructura de los cristales para comprobar la relación existente entre mecanismos de crecimiento de cristalito, por un lado y de cristal por otro, como se muestra en el trabajo de Sainz y col. (2000). Aunque en los casos que hemos analizado en este trabajo se puede observar que los tamaños medidos en la dirección [110] son del mismo orden de magnitud que las bases de los prismas alargados que se observan en microscopía. En la dirección [001] la relación entre el rango de tamaños medidos en MEB los correspondiente tamaños de cristalito aparentes  $D_V(001)$ , se encuentran entre 4 y 8. Pero debería haber sido el método Kojdecki el que ofreciera unos valores de tamaños de cristalito más coherentes con las medidas de microscopía, puesto que el resultado que se obtiene de este método es el tamaño real promedio de cristalito, según la aproximación geométrica propuesta. En una posterior fase de esta investigación, habiendo obtenidos datos de difracción de la calidad suficiente para aplicar este método, sería

procedente la realización de un estudio estadístico de tamaños de cristal medias en MEB.

Se ha analizado el comportamiento de distintas variables de formulación y procesado de porcelanas triaxiales, siempre dentro de valores reales empleados en producción industrial. Se pretende dar un enfoque a esta investigación trasladable de manera inmediata a sistemas industriales.

Con un estudio de DRX normalizado se puede determinar muy exactamente la velocidad de calentamiento y la temperatura óptimos para producir un entramado de cristales de mullita más y mejor desarrollado. Se ha visto que con el método de determinación adecuado y una adquisición de datos cuidadosa, se obtienen valores de tamaño de cristalito que pueden correlacionarse con el tamaño real de los cristales de mullita. Así pues, podemos determinar experimentalmente que variable o proceso es la que nos permite obtener un producto con la microestructura requerida.

La velocidad de cocción tiene una influencia notable en los procesos de cristalización de la mullita: Ciclos rápidos dan cristalitos en promedio más pequeños que los ciclos lentos. Por otro lado en los ciclos lentos comienza la redisolución de la mullita a temperaturas más bajas, con lo que el control de la cocción es algo más exigente en ciclos lentos.

La simple sustitución de feldespatos potásicos por feldespatos de litio no ofrece mejora evidente salvo que pretendamos realizar ciclos de calentamiento rápidos, en cuyo caso sí mejora el comportamiento del feldespato de potasio. De cualquier modo si se hace esta

sustitución debe tenerse en cuenta controlar al mismo tiempo el contenido total de óxidos alcalinos en la composición.

El tamaño de cuarzo empleado tiene un efecto muy notable en la cantidad de esta materia que se disuelve en el fundido. Cuarzo más fino implica mayor disolución y, en consecuencia, tal y como está bien establecido, se producirá una mayor viscosidad del fundido. En ciclos lentos el enriquecimiento de sílice en el fundido provoca un menor crecimiento de los cristalitos de mullita y el desplazamiento a temperaturas mayores de los procesos de redisolución.

La cristalinidad de los caolines de partida influye de manera parecida en ciclos lentos y rápidos. Partiendo de caolines poco cristalinos el tamaño de los cristalitos de mullita aumenta rápidamente a temperaturas bajas, manteniéndose prácticamente en la misma magnitud en el intervalo de temperatura estudiado. Si se parte de caolín muy cristalino se tiene la evolución más repetida en el conjunto de muestras: crecimiento del tamaño de cristalito al aumentar la temperatura hasta 1320 °C y disminución a 1340 °C, comenzando la redisolución. Por tanto determinar la cristalinidad del material arcilloso que se emplea en la formulación de porcelanas triaxiales debería formar parte del control de calidad de materias primas para estos materiales.

## 5 BIBLIOGRAFIA

- Amigó, J.M., Bastida, J. Sanz, A., Signes, M. y Serrano, J. (1994). "Crystallinity of lower cretaceous kaolinites of Teruel (Spain)". *Applied Clay Science*, **9**, 51-69.
- Amigó, J.M., Serrano, F.J., Kojdecki, M.A., Bastida, J., Esteve, V., Reventós, M.M. y Martí, F. (2005). "X-ray diffraction microstructure analysis of mullite, quartz and corundum in porcelain insulators". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 1479-1486.
- Angel, R.J. y Prewitt, C.T. (1986). "Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure". *Amer. Min.*, **71**, 1476-1482.
- Armstrong, B.H. (1967). "Spectrum line profiles: the Voigt function." *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **7**, 61-88.
- Auffrédic, J.P., Boultif, A., Langford, J.I. y Louër, D. (1995). "Early stages of crystallite growth of ZnO obtained from an oxalate precursor". *J. Amer. Ceram. Soc.*, **78**, 323-328.
- Arkai, P., Merriman, R.J., Roberts, B., Peacor, D.R. y Tóth, M. (1996). "Crystallinity, crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite: comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites" *Eur. J. Mineral* , **8**, 1119 - 1137
- Ban, T. y Okada, K. (1992). "Structure refinement of mullite by Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition". *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 227-230.

- Baronnet A (1988). *Mineralogie*. Dunod, Paris, 185 pp.
- Bastida, J., Clausell, J.V., Lores, M.T., López, A.M. y Ramo, P. (1999). "Crystallite size of kaolinite and illite and Atterberg limits of ball clays from the Oliete basin (Teruel, NE Spain)". Euroclay 1999. Conference of the European Clay Groups Association. Cracovia (Polonia). Program with Abstracts, p.60
- Benedetti, A., Fagherazzi, G., Enzo, S. y Battagliarin, M. (1988). "A profile-fitting procedure for analysis of broadened X-ray diffraction peaks. II. Application and discussion of the methodology". *J. Appl. Cryst.*, **21**, 543-549.
- Berkum, J.G.M. van, Vermuelen, A.C., Delhez, R., Keijser, Th. T. de y Mittemeijer, E.J. (1993). "Fourier methods for separation of size and strain broadening (validity of the Warren-Averbach and alternative analyses)". *Proceedings of the second European Powder Diffraction Conference (Enschede, 1992)*, *Materials Science Forum*, Vol. 133-136, 77-82.
- Bertaut, E.F. (1950). "Raies de Debye-Scherrer et répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines". *Acta Crystallographica*, **3**, 14-19.
- Besteiro, J., Bastida, J., Amigó J.M., Lores, M.T., Lopez Buendía, A. y Serrano, F.J. (1996). "Sobre análisis microestructural por DRX y condiciones de formación de mullitas naturales de la cuenca de Oliete (Teruel)". *Bol. Soc. Esp. Mineral.* **19**: 119-129.
- Bowen, N.L. y Greig, J.W. (1924). "The system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**, 238-254.
- Brindley, G.W. y Nakahira, M. (1959a). "The kaolinite-mullite reaction series: I. A survey of outstanding problems". *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 311-314.

- Brindley, G.W. y Nakahira, M. (1959b). "The kaolinite-mullite reaction series: II. Metakaolin". *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 314-318.
- Brindley, G.W. y Nakahira, M. (1959c). "The kaolinite-mullite reaction series: III. The high temperature phases". *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 319-324.
- Brown, A. y Edmonds, J.W. (1980). "The fitting of powder diffraction profiles to an analytical expression and the influence of line broadening factors". *Adv. X-ray Anal.*, **23**, 361.
- Brown, J.W., MacKenzie, K.J.D., Bowden, M.E. y Meinhold, R.H. (1985). "Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  solid state nuclear magnetic resonance: II. High temperature transformations of metakaolinite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 298-301.
- Budworth, D.W. (1970). *An Introduction to Ceramic Science*. Ed. Pergamon Press. Oxford. 287 pp.
- Bulens, M., Leonard, A. y Delmon, B. (1978). "Spectroscopic investigations of the kaolinite-mullite reaction sequence". *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 81-84.
- Burnham, C.W. (1963). "Crystal structure of mullite". *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, **62**, 158-165.
- Burnham, C.W. (1964). "Composition limits of mullite and the mullite-sillimanite solid solution problem". *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, **63**, 223-227.
- Caglioti, G., Paoletti, A. y Ricci, F.P. (1958). "Choice of colimators for a crystal spectrometer for neutrón diffraction". *Nucl. Instrum. Methods*, **3**, 223-226.

- Cameron, W.E. (1977). "Composition and cell dimensions of mullite". *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 1003-1011.
- Campos, T.W., Souza, H. de y Souza, P. de (1976). "Mullite development from fibrous kaolin mineral". *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 357-360.
- Carty, W.M. y Senapati, U. (1998). "Porcelain – Raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior". *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [1], 3-20.
- Chakraborty, A.K. y Gosh, D.K. (1977). "Reexamination of the decomposition of kaolinite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 165-166.
- Chakraborty, A.K. y Gosh, D.K. (1978a). "Reexamination of kaolinite to mullite reaction series". *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 170-173.
- Chakraborty, A.K. y Gosh, D.K. (1978b). "Comment on Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra". *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 90-91.
- Chakraborty, A.K. (2005). "Structural parameters of mullite formed during heating of diphasic mullite gels". *Journal of the American Ceramic Society*, **88** (9): 2424-2428
- Clausell, J.V. (2001). "Análisis microestructural de caolinitas y génesis de caolines en el Macizo Ibérico". *Cadernos Lab. Xeológico de Laxe*, **26**, 11-99.
- Clausell, J.V., Bastida, J., Serrano, F.J., Pardo, P. y Huertas, F.J., (2007). "A new FESEM procedure for assessment of XRD microstructural data of kaolinites". *Applied Clay Science* **37**, 127–132.
- Comer, J.J., (1960). "Electron microscope studies of mullite development in fired kaolinites". *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 378-384.



- Comer, J.J. (1961). "New electron-optical data on the kaolinite-mullite transformation". *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 561-563.
- Comeforo, J.E., Fisher, R.B. y Bradley, W.F. (1948). "Mullitization of kaolinite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 254-259.
- Delhez, R. y Mittemeijer, E.J. (1975). "An improved  $K\alpha_2$  elimination". *J. Appl. Cryst.*, **8**, 609-611.
- Delhez, R., Mittemeijer, E.J., de Keijser, Th.H. y Rozendaal, H.C.F. (1977). "Corrections for the angle dependence of Lorentz polarization and structure factors in X-ray diffraction line profiles". *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **10**, 784.
- Delhez, R., Keijser, Th.H. de y Mittemeijer, E.J. (1982). "Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis. Recipes, methods and comments". *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **312**, 1-16.
- Dembowska, M., Kojdecki, M.A. y Mielcarek, W. (1994). "Analysis of gold crystallites in zeolite". *Proc. XVIth Conf. Appl. Cryst.* Cieszyn, Poland. World Scientific Publishing, 371-374.
- Deville, S.C. y Caron, D. (1865). Citado en Pask, J.A. (1990). "Critical review of phase equilibria in the  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  system". *Ceramic Trans.*, **6**, 1-13.
- Dinsdale, A. (1986). *Pottery Science. Materials, Process and Products*. Ed. Ellis Horwood Limited. England.
- Duncan, F.J. y MacKenzie, K.J.D. (1969). "Kinetics and mechanism of high temperature reactions of kaolinite minerals". *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [2], 74-77.

- Đurovič, S. (1962a). "A statistical model of the crystal structure of mullite". *Krystallografiya*, **7**, 339-349.
- Đurovič, S. (1962b). "Isomorphism between sillimanite and mullite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 157-162.
- Eberl, D.D., Drits, V., Srodon, J. y Nüesch, R., (1996). "MudMaster: a program for calculating crystallite size distributions and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks". *U.S. Geological Survey Open File Report 96-171*, 55 p."
- Enzo, S., Fagherazzi, G., Benedetti, A. y Polizzi, S. (1988). "A profile-fitting procedure for analysis of broadened X-ray diffraction peaks. I. Methodology." *J. Appl. Cryst.*, **21**, 536-542.
- Ergun, S. (1968). "Direct method for unfolding convolution products. Its application to X-ray scattering intensities". *J. Appl. Cryst.*, **1**, 19-23.
- Espinosa de los Monteros, J., de Aza, S., del Río, M.A. y Criado, E. (1973). "Aplicación de los diagramas de fases a los productos de cerámica blanca". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, **12**, 31-39.
- Fischer, R.X., Schneider, H. y Schmücker, M. (1994). "Crystal structure of Al-rich mullite". *Amer. Min.*, **79**, 983-990.
- Fischer, R.X., Schneider, H. y Voll, D. (1996). "Formation of aluminium rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating". *J. Europ. Ceram. Soc.*, **16**, 109-113.
- Galán, E. y Espinosa de los Monteros, J. (1974). *El caolín en España*. Arganda (Madrid): Ed. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 230 pp.

- Gangulee, A. (1974), "Separation of the particle size and microstrain in the Fourier coefficients of a single diffraction profile". *J. Appl. Cryst.*, **7**, 434-439.
- Geldsdorf, G., Müller-Hesse, H. y Schwiete, H.E. (1961). "Untersuchungen zur Frage der Mischkristallbildung in Mulliten und mullitähnlichen Verbindungen". *Sprechsaal*, **94**, 502-508. Citado en: Schneider, H. y Komarneni, S. Editores (2005). "Mullite". *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.*
- Gerardin, C., Sundaresan, S., Benziger, J. y Navrotsky, A. (1994). "Structural investigation and energetic of mullite formation from sol-gel precursors". *Chem. Mater.*, **6**, 160-170.
- Grim, R.E. (1968). *Clay Mineralogy*. New York: Ed. MacGraw – Hill, 596 pp.
- Grimshaw, R.W., Heaton, E. y Roberts, A.L. (1945). "Refractory clays, II". *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **44**, 76-92.
- Halder, N.C. y Wagner, C.N.J. (1966). "Analysis of the broadening of powder pattern peaks using variance, integral breadth, and Fourier coefficients on the line profile". *Adv. X-Ray Anal.*, **9**, 91-102.
- Hall, M.M. Jr., Veeraraghavan, V.G., Rubin, H. y Winchell, P.G. (1977). "The approximation of symmetric X-ray peaks by Pearson type VII distributions". *J. Appl. Cryst.*, **10**, 66-68.
- Harben P.W. (1999). *The Industrial Minerals Handy Book*. Surrey (UK): Industrial Minerals Ltd, 262 pp.
- Hariya, Y., Dollase, W.A. y Kennedy, G.C. (1969). "An experimental investigation of the relationship of mullite to sillimanite". *Amer. Min.* **54**, 1419-1441.

- Hastings, J.B., Thomlinson, W. y Cox, D.E. (1984). "Synchrotron X-ray powder diffraction". *J. Appl. Cryst.*, **17**, 85-95.
- Hill, R.J. (1993). *Data collection strategies: fitting the experiment to the need*. En The Rietveld method (IUCr Monograph). R.A. Young. Oxford Science Publications.
- Howard, S.A. y Preston, K.D. (1989). "Profile fitting of powder diffraction patterns". en: *Modern Powder Diffraction*. Reviews in Mineralogy , vol. 20. Ed. by P.H. Ribbe. Miner. Soc. of America.
- Huang, T.C. y Parrish, W. (1975). "Accurate and rapid reduction of experimental X-ray data". *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 123-124.
- Iwai, S., Tagai, H. y Shimamune, T. (1971). "Procedure for dickite structure modification by dehydration". *Acta Cryst.*, **B27**, 248-250.
- Jiang, W-T., Peacor, D.R., Arcai, P., Tóth, M. y Kim, J.W. (1997). "TEM and XRD determination of crystallite size and lattice strain as a function of illite crystallinity in pelitic rocks". *J. metamorphic Geol.*, **15**, 267 – 281
- Johnson, S. y Pask, J.A. (1982). "Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  mixtures". *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **61**, 838-842.
- Jones, R.C. (1989). "A computer technique for X-ray diffraction curve fitting/peak decomposition". en: *Quantitative Mineral Analysis of Clays*. CMS Workshop Lectures, vol. 1. Edited by D.R. Pevear & F.A. Mumpton. Clay Minerals Society (Colorado, USA).

- Khattak, C.P. y Cox, D.E. (1977). "Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ ." *J. Appl. Cryst.*, **10**, 405-11.
- Keijser, Th.H. de, Langford, J.I., Mittemeijer, E.J. y Vogels, A.B.P. (1982). "Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening". *J. Appl. Cryst.*, **15**, 308-14.
- Keijser, Th.H. de; Mittemeijer, E.J. y Rozendaal, H.C.F. (1983). "The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures". *J. Appl. Cryst.*, **16**, 309-316.
- Kingery, W.D. (1976). *Introduction to Ceramics*. New York: Ed. Wiley.
- Klug, F.J., Prochazka, S. y Doremus, R.H. (1987). "Alumina-silica phase diagram in the mullite región". *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 750-759.
- Klug, H.P. y Alexander, L.E. (1974). *X-ray diffraction procedures*. John Wiley & Sons, Inc.
- Kojdecki, M.A. (1991). "Determination of real crystal structure characteristics from X-ray diffraction line profiles". *Int. J. Appl. Electromagnetics in Materials*, **2**, 147.
- Kojdecki, M.A. (1996). "New criterion of regularization parameter choice in Tikhonov method". Doctoral dissertation. Institute of Mathematics of the Polish Academy of Sciences. Warszawa, Poland.

- Kojdecki, M.A. y Mielcarek, W. (2000). "Dependence of sizes and shapes of crystallites in zinc powder on annealing temperature". *Mat. Sci. Forum*. Vols 321-324, 1040-1045.
- Kojdecki, M.A., Seranno F.J., Clausell, J.V. y Bastida, J. (2001). "Sizes and shapes of crystallites in mullites produced by thermal treatment of kaolin-alumina mixture". *Materials Science Forum* 378-3: 747-752 Part 1&2.
- Kojdecki, M.A. y Mielcarek, W. (2001). "Crystalline microstructure of zinc oxide powder produced by spray pyrolysis". *Appl. Cryst.*, 225-228.
- Kojdecki, M.A. (2004). "Approximate estimation of contributions to pure X-ray diffraction line profiles from crystallite shapes, sizes and strains by analyzing peak widths". *Mater. Sci. Forum*, Vols. 443-444, 107-110.
- Kojdecki, M.A., Sola, E.R. de, Serrano, F.J., Delgado-Pinar, E., Reventós, M.M., Esteve, V.J., Amigó, J.M. y Alarcón, J. (2007) "Microstructural evolution of mullites produced from single-phase gels". *J. Appl. Cryst.*, **40**: 260-276 Part 2
- Langford, J.I. (1978). "A rapid method for analysing breadths of diffraction and spectral lines of the Voigt function". *J. Appl. Cryst.*, **11**, 10-14.
- Langford, J.I. y Louër, D. (1982). "Diffraction line profiles and Scherrer constants for materials with cylindrical crystallites". *J. Appl. Cryst.* **15**, 20-26.
- Langford, J.I., Louër, D., Sonneveld, E.J. y Visser, J.W. (1986). "Applications of total pattern fitting to a study of crystallite size and strain in zinc oxide powder". *Powder Diffraction*, **1** (3), 211-221.

- LeBail, A y Louër, D. (1978). "Smoothing and validity of crystallite-size distributions from X-ray line-profile analysis". *J. Appl. Cryst.*, **11**, 50-55.
- Lee, S., Kin, I.J. y Moon, H.S. (1999). "Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope". *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2841-2848.
- Lee, W.E. e Iqbal, Y. (2001). "Influence of mixing on mullite formation in porcelain". *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 2583-2586.
- Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J., Tarvornpanich, T. e Iqbal, Y. (2008). "Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **28**, 465-471.
- Leonard, A.J. (1977). "Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence". *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 37-34.
- Levin E.M, Robbins C.R, McMurdie H.F., Reser M.K (1969). "Phase diagrams for ceramists". *Suplement The American Ceramic Society*, Columbus, USA, 625 pp.
- Li, D.X. y Thomson, W.J. (1990). "Mullite formation kinetics of a single phase gel". *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [4], 964-969.
- Liu, K.C., Thomas, G., Caballero, A., Moya, J.S. y de Aza, S. (1991). "Microstructure and microanalysis of mullite processed by reaction of kaolinite-alumina mixtures". En *Ceramics Today – Tomorrow Ceramics*. Ed. P. Vicenzini. London, U.K: Elsevier Science Publishers,
- Low, I.M. y McPherson, R. (1989). "The origins of mullite formation". *J. Mater. Sci.* **24**, 926-936.

- Louër, D. y Langford, J.I. (1988). "Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic X-rays". *J. Appl. Cryst.*, **21**, 430-437.
- Louër, D., Weigel, D. y Louboutin, R. (1969). "Méthode directe de correction des profils de raies de diffraction des rayons X. Méthode numérique de déconvolution". *Acta Cryst.*, **A25**, 335-338.
- Lundin, S.T. (1964). "Microstructure of Porcelain". En *Microstructure of Ceramic Materials*. NBS Misc. Publ. **257**, 93-106.
- MacKenzie, K.J.D., Brown, I.W.M., Meinhold, R.H. y Bowden, M.E. (1985 a). "Outstanding problems in Kaolinite-Mullite reaction sequence investigated by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  solid-state Nuclear Magnetic Resonance: I, Metakaolinite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [6], 293-297.
- MacKenzie, K.J.D., Brown, I.W.M., Meinhold, R.H. y Bowden, M.E. (1985 b). "Outstanding problems in Kaolinite-Mullite reaction sequence investigated by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  solid-state Nuclear Magnetic Resonance: II, High temperature transformations of Metakaolinite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [6], 298-301.
- MacKenzie, K.J.D., Brown, I.W.M., Cardile, C.M. y Meinhold, R.H. (1987). "The thermal reactions of muscovite studied by high-resolution solid-state  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR". *J. Mater. Sci.* **22**, 2645-2654.
- Malmros, G. y Thomas, J.O. (1977). "Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data." *J. Appl. Cryst.*, **10**, 7-11.
- Marchán, C. y Regueiro, M (2012). *Caolín*. En *Panorama Minero*, <http://www.igme.es>



- Marchán, C. y Regueiro, M. (2012). *Feldespatos y arenas feldespáticas*. En Panorama Minero, <http://www.igme.es>
- Marquardt, D.W. (1963). "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters". *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11**, 431-441.
- Martín-Marquez, J. de la Torre, A.G., Aranda, M.A., Rincón, J.M. y Romero, M. (2009). "Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware". *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [1] 229–234.
- Martín-Marquez, J. Rincón, J.M. y Romero, M. (2010). "Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1599-1607.
- McGee, T.D. y Wirkus, C.D. (1972). "Mullitization of alumino-silicate gels". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **51** [7], 577-581.
- Mellor, J.W. (1907). "Some chemical and physical changes in the firing of pottery". *J. Soc. Chem. Ind.* 26 (8), 375.
- Mie, G. (1908). "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen". *Annalen der Physik* **4** [25], 377-445.
- Mignot, J. y Rondot, D. (1977). "Utilisation de methods d'approximation pour l'etude des coefficients du developpement es series de Fourier des raies de diffraction X". *Acta Cryst.*, **A33**, 327-333.
- Montoya, N., Serrano, F.J., Reventós, M.M., Amigó, J.M. y Alarcón, J. (2010). "Effect of TiO<sub>2</sub> on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 839-846.

- Nandi, R.K. y Sen Gupta, S.P. (1978). "The analysis of X-ray diffraction profiles from imperfect solids by an application of convolution relations." *J. Appl. Cryst.* **11**, 6-9.
- Niskanen, E. (1964). "Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals". *Am. Miner.* **49**, 705-714.
- Norton, F.H. (1978). *Fine Ceramics, Technology and Applications*. New York: Ed. McGraw-Hill.
- Okada, K., Otsuka, N. y Ossaka, J. (1986). "Characterization of the spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence". *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, C251-C253.
- Okada, K. y Otsuka, N. (1988). "Chemical composition change of mullite during formation process". *Sci. Ceram.* **14**, 497-502.
- Okada, K., Otsuka, N. y Somiya, S. (1991). "Review of mullite synthesis routes in Japan". *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **70**, 1633-1640.
- Oschatz y Wätcher (1847). Citado en: Schneider, H. y Komarneni, S. Editores (2005). *Mullite*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Pardo, P., Bastida, J., Serrano, F.J., Ibañez, R. y Kojdecki, M.A. (2009). "X-ray diffraction line-broadening study on two vibrating, dry-milling procedures in kaolinities". *Clays and Clay Minerals*, **57**, (1), 25-34,
- Parrish, W., Huang, T.C. y Ayers, G.L. (1976). "Profile fitting: A powerful method of computer X-ray instrumentation and analysis". *Trans. Amer. Cryst. Assoc.*, **12**, 55-73.
- Percival, H.J., Duncan, J.F. y Foster, P.K. (1974). "Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra". *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 57-61.

- Pérez, J.M. y Romero, M. (2014). "Microstructure and technological properties of porcelain stoneware tiles moulded at different pressures and thicknesses". *Ceram. Int.*, **40**, 1365-1377.
- Perry, C. (1997), "Microstructural Evolution in Alumina Porcelains". B.S. Tesis. New York State College of Ceramics at Alfred University, Alfred, NY.
- Plevert, J. (1990). "Diffraction des rayons X par les solides polycristallins. Aspects methodologiques de la diffractometrie sequentielle et analyses structurale et microestructurale de solides inorganiques". Tesis doctoral, Universidad de Rennes, Francia.
- Qu, Y., Xu, J., Xi, X., Huang, C. y Yang, J. (2014). "Microstructure characteristics of blue and White porcelain from the folk kiln of Ming and Qing dynasties". *Ceram. Int.*, **40**, 8783-8790.
- Rahman, S.H. (1992). "Real structure imagereconstruction from the random phase random amplitude model". X European Congress on Electron Microscopy. Granada, Spain. Vol I, 453-454.
- Rahman, S.H. y Rodewald, M. (1995). "Simulation of short range order in FCC-alloys". *Acta Cryst.*, **A51**, 153-158.
- Rehak, P., Kunath-Fandrei, G., Losso, P., Hildman, B., Schneider, H. y Jäger, C. (1998). "Study of the Al coordination un mullites with varying Al:Si ratio by  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy and X-ray diffraction". *Amer. Min.* **83**, 1266-1276.
- Reser M.K., Levin, E.M. y MacMurdie, H.F. (1964). *Phase diagrams for ceramists*. Columbus, USA: Am. Ceram. Soc. 601 pp.

- Rietveld, H.M. (1967). "Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement". *Acta Cryst.*, **22**, 151-152.
- Rietveld, H.M. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71.
- Sadanaga, R., Tokonami, M. y Takéuchi, Y. (1962). "The structure of mullite,  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , and relationships with the structures of sillimanite y andalusite". *Acta Cryst.* **15**, 65-68.
- Sainz, M.A., Serrano, F.J., Bastida, J., y Caballero, A. (1997). "Microstructural evolution and growth of crystallite size of mullite during thermal transformation of kyanite". *Journal of the European Ceramic Society*, **17** (11), 1277-1284.
- Sainz, M.A., Serrano, F.J., Amigó, J.M., Bastida, J. y Caballero, A. (2000). "XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures". *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 403-412.
- Sanz, A. (1987). Estudio sobre la cristalinidad de algunas caolinitas de arcillas caoliníferas. Tesis de licenciatura. Cátedra de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valencia.
- Sanz A., Bastida, J., Kojdecki, M.A., Caballero, A. y Serrano, F.J. (2009). "Evolution of size and shape of mullite crystallites in triaxial porcelains". *Zeitschrift fur Kristallographie Supplemets*, **30**, 435-440.
- Sanz A., Bastida, J., Kojdecki, M.A., Caballero, A. y Serrano, F.J. (2011). "Influence of quartz particle size of triaxial compositions on mullite formation in the obtained porcelains". *Z. Kristallogr. Proc.* **1** (2011), 425-430 / DOI 10.1524/zkpr.2011.0064
- Scherrer, P. (1918). *Göttinger Nachrichten Gesell.* Vol. 2, p 98.

- Schneider, H. y Wohllenben, K. (1981). "Microchemical composition and cell dimensions of mullites from refractory-grade South-American bauxites". *Ceramic Intern.* **7**, 130-136.
- Schneider, H. (1990). "Transition metal distribution in mullite". *Ceramic Trans.* **6**, 135-158.
- Schneider, H., Voll, D., Schmücker, M., Saruhan, B., Schaller, T. y Sebald, A. (1994). "Constitution of  $\gamma$ -alumina spinel in mullite precursors". *J. Europ. Ceram. Soc.* **13**, 441-448.
- Schoening, F.R.L. (1965). "Strain and particle size values from X-ray line breadths". *Acta Cryst.*, **18**, 975-976.
- Schüller, K.H. (1984). *Process Mineralogy of Ceramic Materials*. Edited by W. Baumgart, Ferdinand Enke, Stuttgart, Germany.
- Serrano, F.J., (1995). *Análisis microestructural de mullitas por difracción de rayos X*. Tesis doctoral, Universidad de Valencia (Estudi General), 375 pp.
- Serrano, F.J., Bastida, J., Amigó, J.M. y Sanz, A. (1996). "XRD line broadening studies on mullite". *Crystal Res. Technol.*, **31** [8], 1085-1093.
- Singer, F. y Singer, S.S. (1971). *Cerámica Industrial*. Bilbao, España: Editorial Urmo.
- Snyder, R.L. (1993). "Analytical profile fitting of X-ray powder diffraction profiles in Rietveld analysis". en: *The Rietveld Method* (IUCr Monograph.). Edited by R.A. Young, Oxford Science Publications.
- Srikrishna, K., Thomas, G., Martínez, R., Corral, M.P., de Aza, S y Moya, J.S. (1990). "Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study". *J. Mater. Sci.*, **25**, 607-612.

- Sola, E.R. de, Serrano, F.J., Torres, F.J., Reventós, M.M. y Kojdecki, M.A. (2006). "An X-ray powder diffraction study of the microstructural evolution on heating 3:2 and 2:1 mullite single-phase gels". *Crystal Research and Technology*, **41** [10], 1036-1044
- Sonuparlak, B., Sarikaya, M. y Aksay, I.A. (1987). "Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series". *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 837-842.
- Stockes, A.R. (1948). "A Numerical Fourier-analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs". *Proc. Phys. Soc.*, **61** [4], 382.
- Stockes, A.R. y Wilson, A.J.C. (1944). "The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates – I". *Proc. Phys. Soc.* **56** [3], 174.
- Taupin, D. (1973). "Automatic peak determination in X-ray powder patterns". *J. Appl. Cryst.* **6**, 266.
- Thomas, H.H. (1922). "On certain xenolithic tertiary minor inclusions in the island of Mull (Argyllshire)". *J. Geol. Soc. London.* **78**, 229-260.
- Thomson, P., Cox, D.E. y Hastings, J.B. (1987). "Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ". *J. Appl. Cryst.*, **20**, 79-83.
- Trömel, G., Obst, K.H., Konopicky, K., Bauer, H. y Patzak, I. (1957). "Untersuchungen im System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ". *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **34**, 397-402. Citado en: Schneider, H. y Komarneni, S. Editores (2005). *Mullite*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Vernadsky, W.I. (1890). Citado en Pask, J.A. (1990). "Critical review of phase equilibria in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system". *Ceramic Trans.*, **6**, 1-13.

- Wagner, C.N.J. y Aqua, E.N. (1964). "Analysis of broadening of powder pattern peaks from cold-worked face-centered and body-centered cubic metals" *Adv. X-Ray Anal.*, **7**, 46-65.
- Warren, B.E. y Averbach, B.L. (1950). "The effect of cold work distortion on X-ray patterns". *J. Appl. Phys.*, **21**, 595-599.
- Warren, B.E. y Averbach, B.L. (1952). "The separation of cold-work distortion and particle size broadening in X-ray patterns". *J. Appl. Phys.*, **23**, 497.
- Warren, B.E. (1969). *X-ray diffraction*. UK. Addison-Wesley, Reading.
- Wertheim, G.K., Butler, M.A., West, K.W. y Buchanan, D.N.E. (1974). "Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes". *Rev. Sci. Instrum.*, **45**, 1369-1371.
- Williamson, A. y Hall, W.H. (1953). "X-ray broadening from filed aluminium and wolfram". *Acta Metallurgica*, **1**, 22-31.
- Wilson, A.J.C. (1962). *X-ray optics*. London. Methuen.
- Wilson, A.J.C. (1963). *Mathematical theory of X-ray powder diffractometry*. Eindhoven. Centrex.
- Winkler, H.G.F. (1974). *Petrogenesis of metamorphic rocks*. 3<sup>th</sup> edition. New York-Heidelberg-Berlin. Springer,
- Young, R.A., Gerdes, R.J. y Wilson, A.J.C. (1967). "Propagation of some systematic errors in X-ray line profile analysis". *Acta Cryst.* **22**, 155-162.
- Yoon W., Sarin P. y Kriven W.M. (2008). "Growth of textured mullite fibers using a quadrupole lamp furnace". *Journal of the European Ceramic Society*, **28** (2), 455-463.

---

Young, R.A. y Wiles, D.B. (1982). "Profile shape functions in Rietveld refinements". *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430-438.



## ANEXO 1

### ***Descripción del programa AWPX***

Descripción del programa AWPX

(Análisis del espectro de difracción de rayos X de polvo policristalino)

Propietario: Departamento de Geología de la Universidad de Valencia,

C/. Dr. Moliner 50, 46100 Burjasot, Valencia, España.

Autor: Marek Andrzej Kojdecki

Dirección postal: ul.Radiowa 23a/1, 01-485 Warszawa,  
Polonia.

Teléfono: 048 22 6668093.

Correo electrónico: Marek.Kojdecki@wat.edu.pl).

¡Reservados todos los derechos!

¡Prohibida la distribución sin permiso del autor!

### **1. PROPÓSITO**

El sistema de programas AWPX sirve para determinación de características de la microestructura cristalina de materiales policristalinos mediante el análisis de perfiles de picos de difracción

de rayos X de polvo. Emplea difractogramas de rayos X de la muestra estudiada y de un patrón (utilizado para determinar la influencia de factores instrumentales en los perfiles de picos experimentales) y tras su análisis matemático se determina: la forma prevalente del cristalito, su tamaño medio, la deformación media absoluta de la red cristalina de segundo orden, la distribución de tamaños de cristalito y la distribución de deformación de segundo orden. El programa no distingue y no analiza los defectos de apilamiento.

## 2. DATOS

Los datos deben proporcionarse en un fichero de texto de nombre estándar WPX.DAN y deben estar dispuestos en el orden estricto siguiente: nombre de datos (entre uno y diez caracteres alfanuméricos), tipo de la red cristalina según un código de tres letras (REG para cúbica, HEK para hexagonal, TET para tetragonal y ROM para rómbica), número de picos (entre tres y diez), número de puntos de medida para cada pico (como máximo sesenta y cuatro), longitud de onda de rayos X (en Ångstrom), parámetros de la red cristalina ("a"; "a, b"; o "a, b, c"; en Ångstrom), picos patrón y, en misma sucesión, picos experimentales.

Cada pico debe expresarse como una matriz de números, el primero de los cuales significa el ángulo de reflexión para el primer valor de intensidad, el segundo el paso de goniómetro del difractómetro y los siguientes significan los valores medidos de la intensidad de radiación difractada (números de cuentas).

La muestra patrón debe estar conformada por cristalitos bastante grandes, sin deformaciones y sin textura. De esta manera se garantiza que sus picos presentan ensanchamiento debido únicamente a la distribución espectral de la radiación aplicada y a la configuración del difractómetro.

### **3. PROCESO DE CÁLCULO**

#### **3.1. Indexación**

Se indexan los picos experimentales según los índices de Miller que corresponden a ángulos de Bragg lo más cercanos posible a las posiciones de sus máximos. El programa se interrumpe en caso que no sea posible hallar índices para cualquier pico con una diferencia menor de 3,8252 grados. Las estimaciones de diferencias entre los ángulos de Bragg teóricos y las posiciones de los máximos de los picos experimentales se muestran en pantalla para controlar la coherencia de los datos.

#### **3.2. Extracción del fondo y corrección de datos**

El fondo se extrae para cada pico patrón separadamente; la fórmula de función describiéndolo se determina según medias aritméticas para los cinco primeros y los cinco últimos valores de intensidad dados. El fondo determinado en este modo se substrahe de pico estándar y pico experimental correspondientes.

Después los picos se desplazan para tener sus máximos en el centro del intervalo de definición. Los picos experimentales cuyo

máximo está más de un ocho por ciento fuera del intervalo considerado son rechazados para los siguientes cálculos.

### **3.3. Perfiles puros**

Los perfiles puros (o sea debidos solo a la muestra) se calculan como soluciones de ecuaciones integrales de Fredholm de primer orden para cada par de picos patrón y experimental (la convolución del pico puro con el pico estándar debe ser igual al pico experimental). En este modo se extrae la contribución de factores instrumentales en picos experimentales. Para resolver las ecuaciones se utiliza la variante del método de regularización de Tíjonov.

#### **4) Forma del cristalito y estimación inicial**

El sistema AWPX incluye cuatro programas numéricos para modelar cristalitos de un cristal real en formas diferentes: AWPX2VG - como prismas de aristas paralelas a ejes cristalográficos y de base rectangular o rómbica; AWPX2VS – como prismas de aristas paralelas a ejes cristalográficos y de base hexagonal en plano de ejes [100] y [010] (solamente por cristales hexagonales); AWPX2VW - como cilindros de revolución de eje de simetría paralelo al eje [001]; AWPX2VK - como esferas. En estimación inicial se determina la forma prevalente de cristalito, el tamaño de cristalito medio y la deformación de la red de segundo orden absoluta (mediante el análisis de anchuras a media altura de perfiles puros). Con la simplificación de que todos los cristalitos sean de misma forma y mismo tamaño y redes cristalinas se consideran perfectas con

parámetros diferentes, se ajusta el sistema de anchuras a media altura de perfiles puros hipotéticos al sistema de anchuras a media altura de perfiles puros obtenidos de datos experimentales. La distribución de deformación de la red cristalina de segundo orden (o sea la distribución de diferencias de los parámetros de la red respecto a la red perfecta media para todo el cristal) se modelada mediante la función de Gauss. Se determinan tres parámetros, caracterizando la microestructura del cristal, como tres grados de libertad: el parámetro del tamaño (por ejemplo la dimensión de base de prisma), el parámetro de la forma (por ejemplo la proporción de altura a dimensión de base de prisma) y el parámetro de la deformación (la deformación media absoluta de segundo orden o sea la desviación media por la distribución de deformación de la red) hacia obtener la mejor posible similitud entre esos dos sistemas de anchuras a media altura de perfiles puros.

##### 5) Distribución de tamaños de cristalitos

Teniendo la forma de cristalitos prevalente (estimada inicialmente), en el presupuesto de que todos los cristalitos sean de la misma forma y la distribución de deformación sea la función de Gauss (estimada anteriormente), se calcula la distribución de tamaños de cristalitos ponderados en volumen - media para todo el cristal (para todos picos puros). Para resolver la ecuación integral de Fredholm de primer orden se utiliza la variante del método de regularización de Tíjonov. Después se calcula el tamaño medio y el tamaño medio cuadrático según la distribución. Además se calcula la distribución de tamaños ponderados en número.

#### 6) Distribución de deformación y estimación final

Teniendo calculada la distribución de tamaños de cristalitos se calcula la distribución de deformación de la red cristalina del segundo orden, en presupuesto de que los cristalitos sean perfectos pero de diferentes parámetros de la red cristalina para obtener la mejor aproximación posible (media cuadrática) de perfiles puros modelados a perfiles puros medidos (o sea aproximación final). Para resolver la ecuación integral de Fredholm del primer orden se utiliza la variante del método de regularización de Tíjonov. Después se calcula la deformación media absoluta y la deformación media cuadrática según la distribución.

#### 7) Anchuras a media altura

Durante la computación los perfiles puros son interpretados como convoluciones de perfiles de cristalitos de misma forma, de tamaños diferentes y sin deformación con perfiles de distribución de deformación de la red cristalina. Por todos estos perfiles se calculan anchuras a media altura (en la estimación inicial tal como en la final) para compararlos a las anchuras a media altura de perfiles experimentales, patrones y puros medidos.

#### 8) Errores

Al final del cálculo se hace la tabla de errores medios cuadráticos (o sea en norma euclidiana) relativos. Los errores de picos experimentales y estándares son estimados según el modelo estadístico de medición - en supuesto de que un detector registre  $n$  cuentas con error no más que raíz cuadrática de  $n$ . Además se calculan los errores de aproximación a perfiles experimentales por

convoluciones de perfiles puros y estándares y los errores de aproximación a perfiles puros del experimento por perfiles puros modelados, calculados según las características determinadas (o sea los errores de aproximación final). Los errores medios y medios cuadráticos de todos picos sirven como medidas de bondad de datos y como factores de acuerdo entre del difractograma experimental y del difractograma modelado y calculado.

#### 9) Información de curso del cálculo

El curso del cálculo se presenta en pantalla; se escriben: el nombre de datos, los parámetros de la red cristalina, ángulos de Bragg y índices por cada pico, resultados de estimación inicial, y después los índices de Miller de picos sucesivamente procesados.

#### 4. Resultados

Los resultados del cálculo son coleccionados en fichero de nombre estándar PK.WYN. Se registra sucesivamente: los datos (o sea los picos estándares y experimentales); los datos corregidos; los perfiles puros; los resultados de la estimación inicial de la forma y del tamaño del cristalito medio y de la deformación de la red cristalina media absoluta; las anchuras a media altura de picos en aproximación inicial; la distribución de tamaños de cristalitos ponderados en volumen y los tamaños medios; la distribución de tamaños de cristalitos ponderados en número y los tamaños medios; la distribución de la deformación de la red cristalina de segundo orden y las deformaciones medios; los perfiles puros modelados según resultados del cálculo; los errores en datos y de aproximación final. El error medio y el error medio cuadrático de errores relativos

por todos picos pueden tratarse como una medida de verosimilitud de los resultados obtenidos del cálculo. Los errores medios en datos, para el perfil estándar y para el experimental, sirven como medida de calidad de datos; para datos buenos son iguales a 0,03 o menos. El error medio de errores de aproximaciones a picos experimentales por las convoluciones de picos puros con picos estándares debe ser no mayor que 0,05 (para datos buenos). El error medio de errores relativos de aproximaciones finales a perfiles puros extraídos de datos experimentales por perfiles puros modelados según los parámetros de la microestructura cristalina determinados en el cálculo es el factor de acuerdo entre ellos o la medida principal caracterizando la adecuación del modelo matemático de cristal y la calidad de los datos en conjunto; para datos buenos debe valer 0,15 o menos. En el caso de acercarse a 0,5 entonces los resultados serían más bien dudosos y podrían interpretarse con mucha precaución.

Los resultados coleccionados en fichero PK.WYN pueden analizarse (también en forma gráfica) mediante el programa AWPX2VWY; los diagramas pueden imprimirse como copias de pantalla (en modo gráfico).

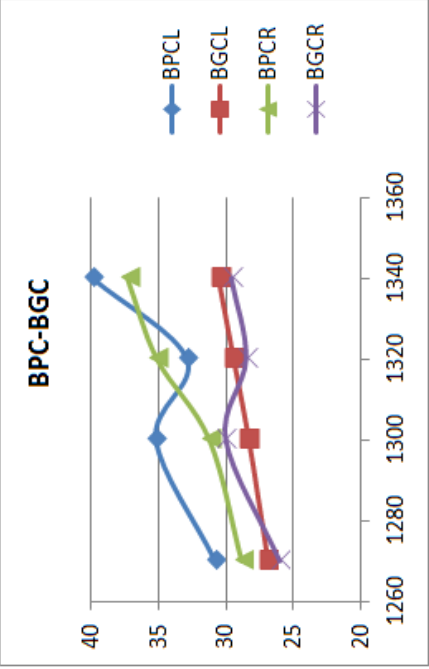
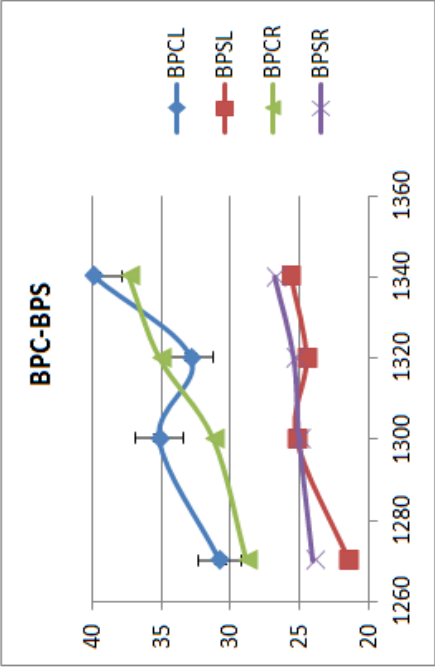
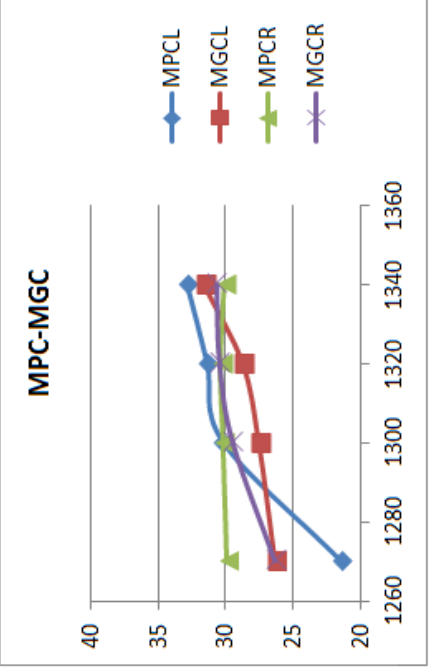
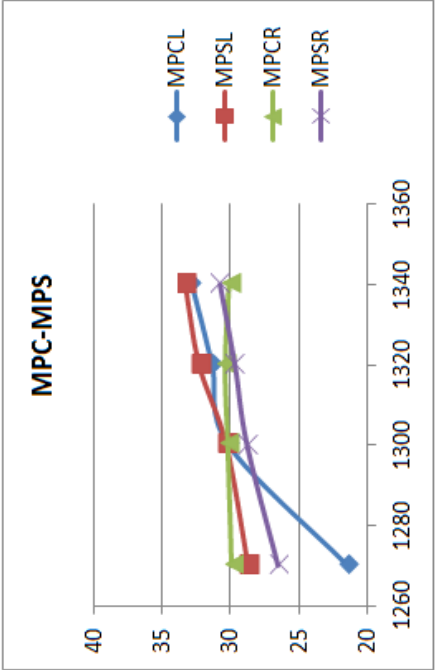


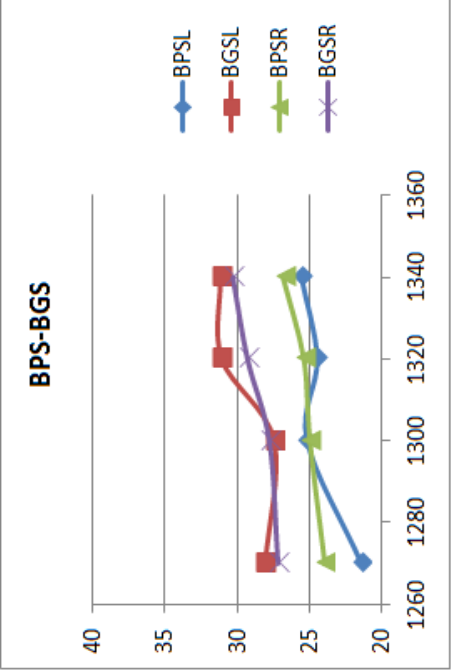
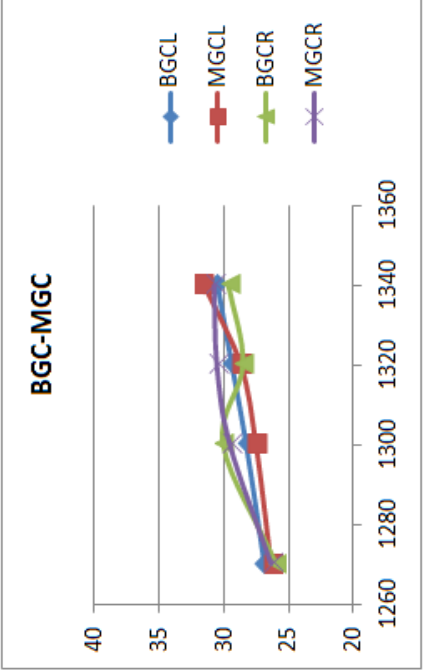
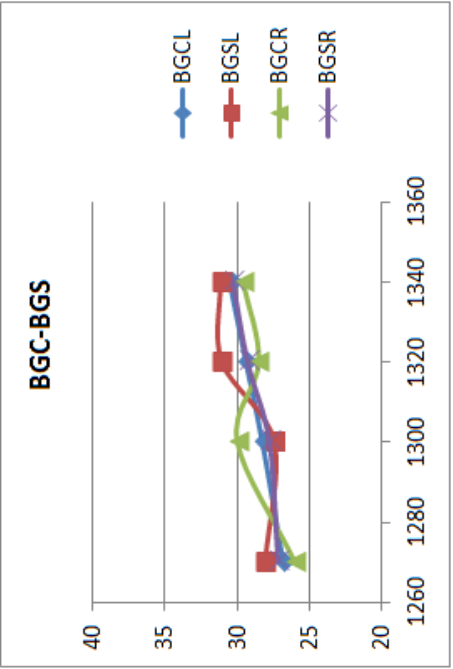
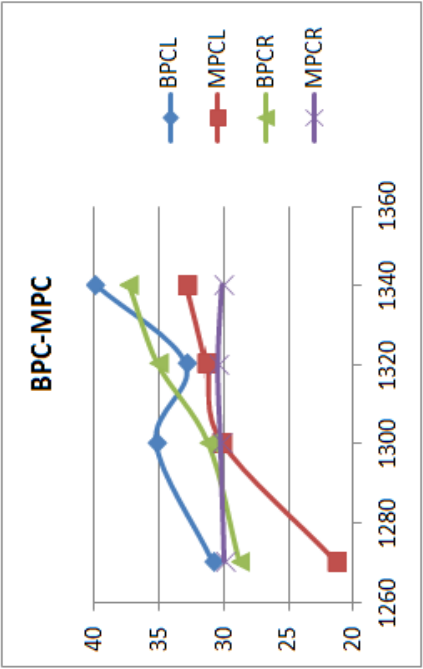
## ANEXO 2

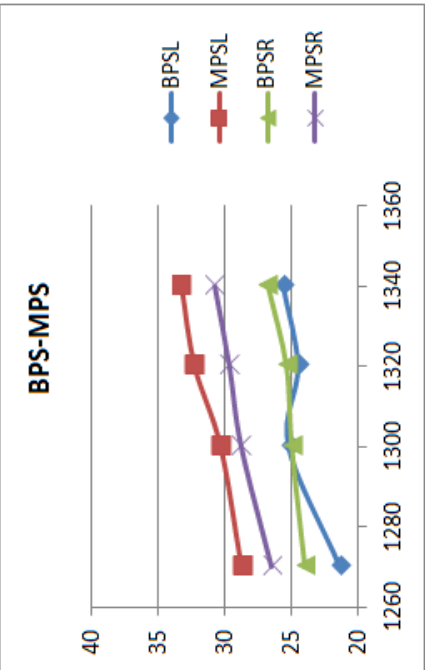
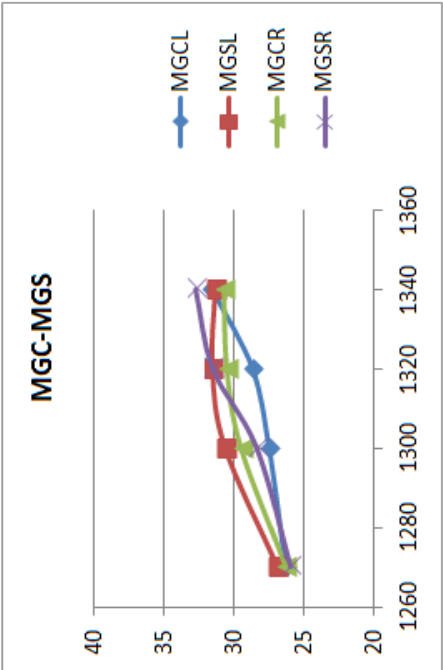
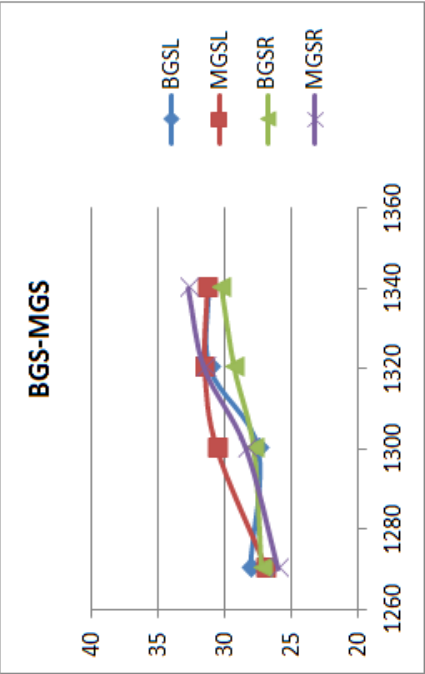
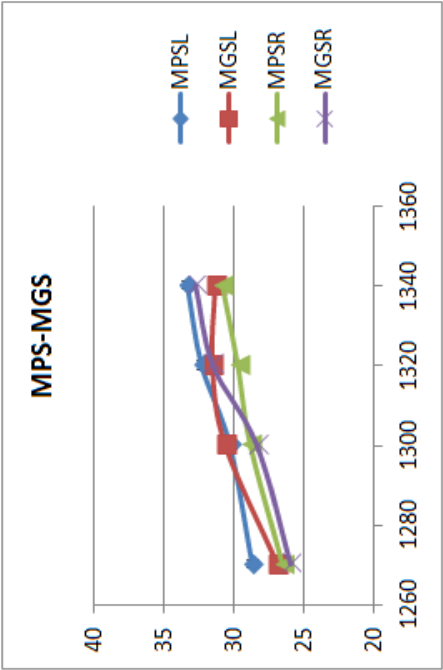
### ***Gráficos de los resultados obtenidos por el método de Warren-Averbach.***

Se muestran los gráficos de los resultados obtenidos con el método de Warren-Averbach.

Como en el caso anterior cada gráfica muestra el tamaño de cristalito obtenido frente a la temperatura máxima de cocción, confrontando una de las variables de composición y dejando las otras dos fijas.





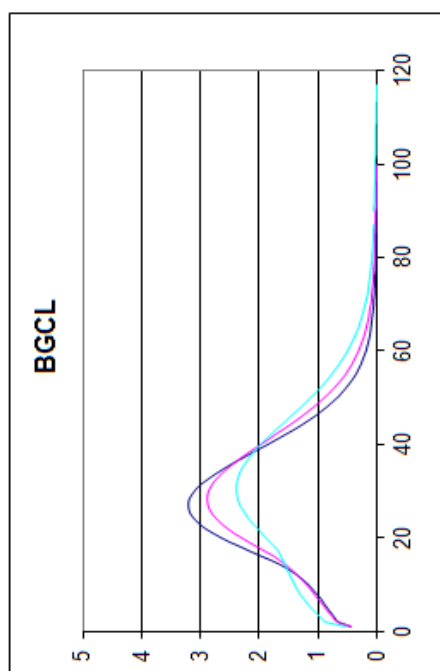
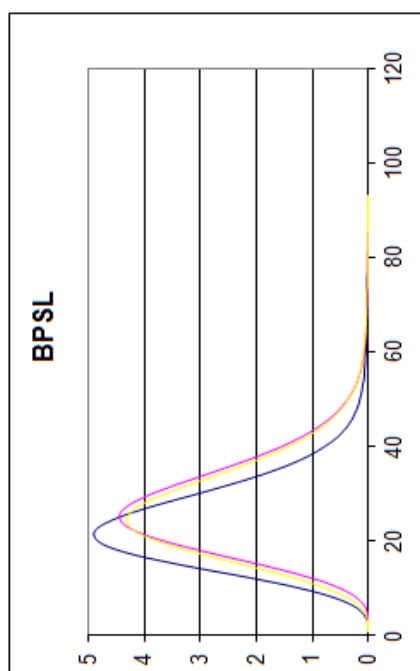
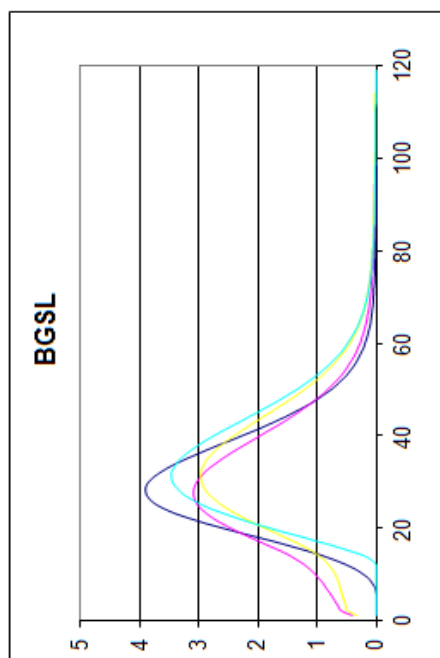
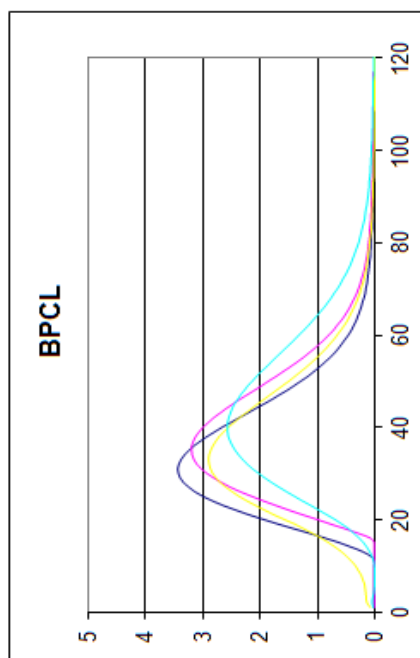


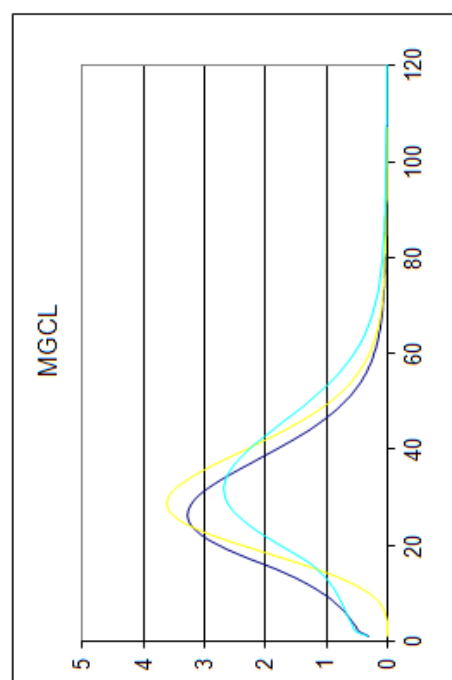
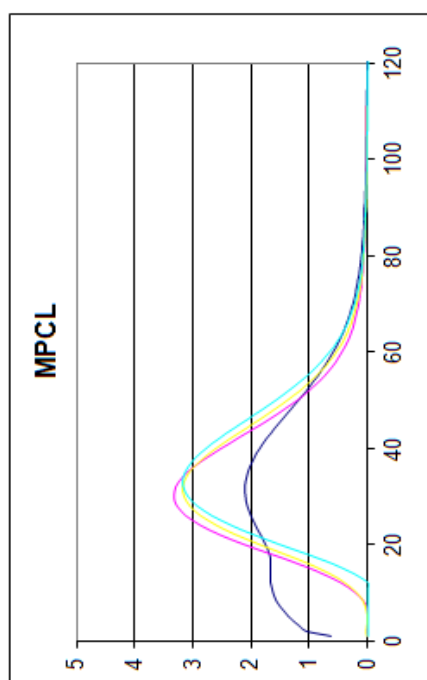
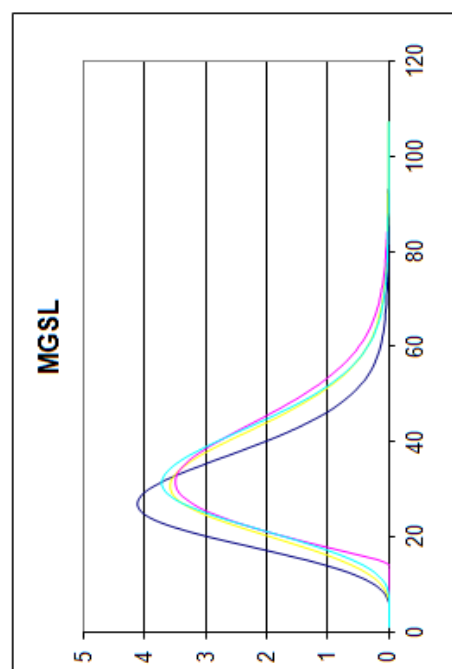
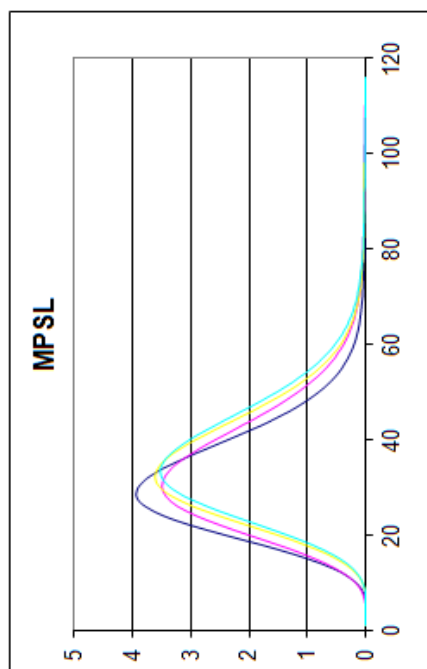
---

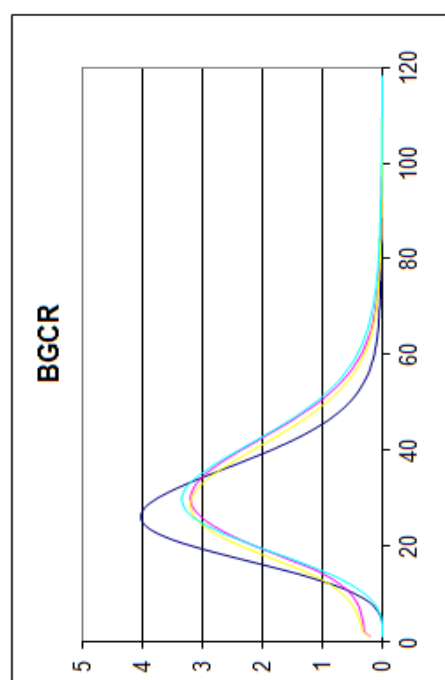
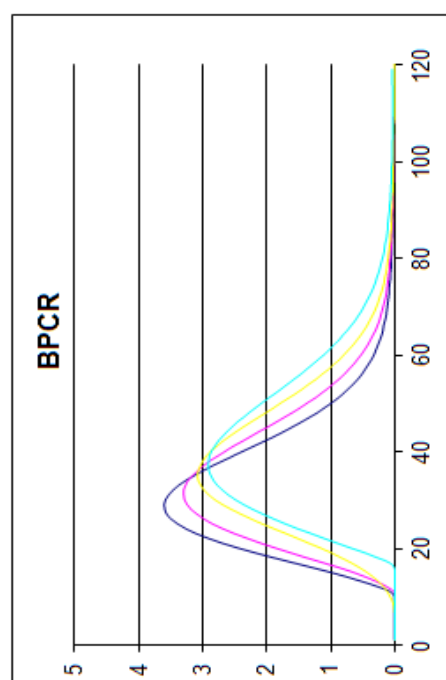
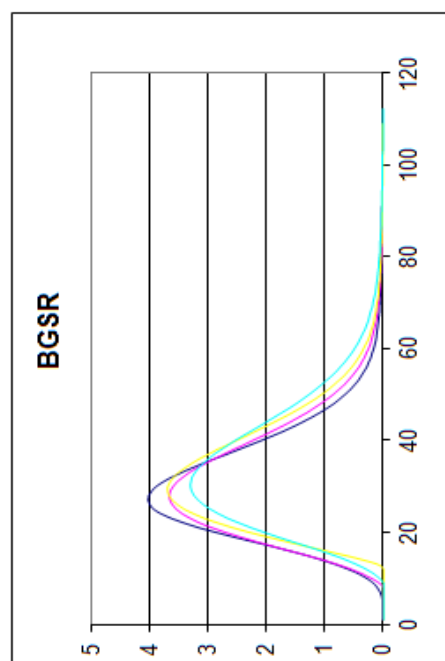
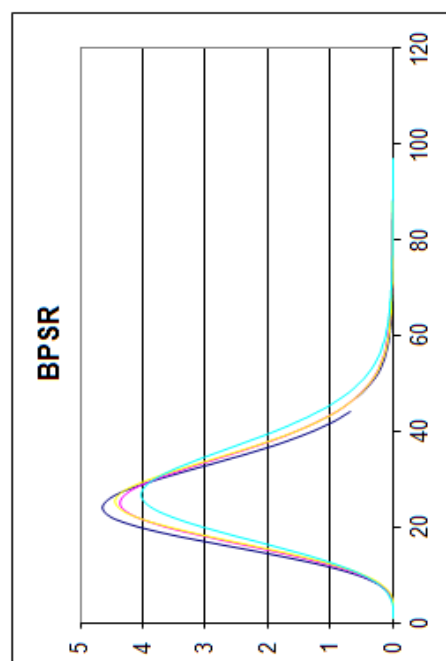
## **ANEXO 3**

### ***Distribución de tamaños de cristalito para la dirección 110 obtenida por el método de Warren-Averbach.***

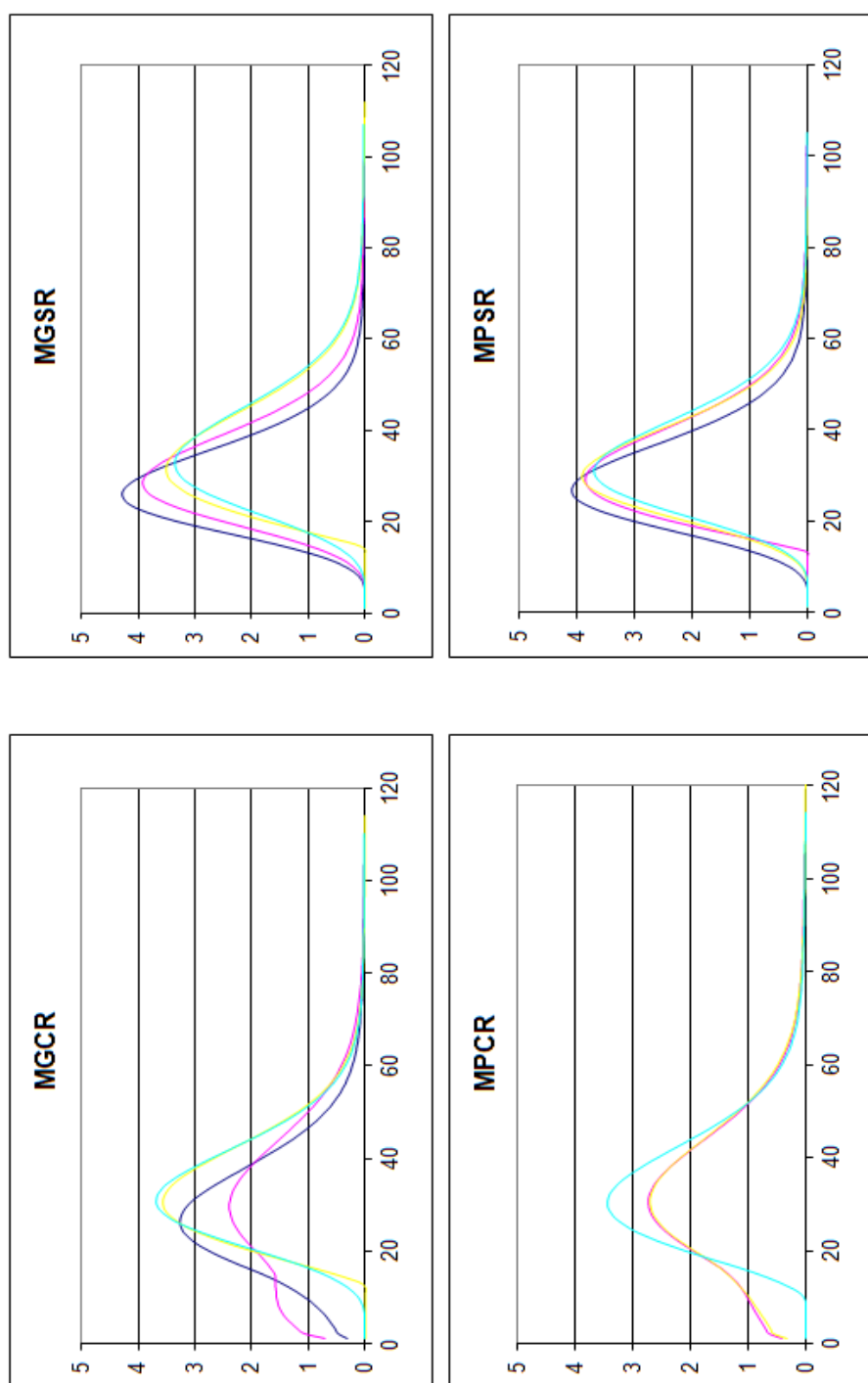
A continuación se muestran las gráficas ofrecidas por el programa WinCrysize presentado la distribución de frecuencias de tamaño de cristalito. Se agrupan por formulación y ciclo de cocción, correspondiendo cada línea a las diferentes temperaturas máximas.













REF.	(R%)	2 $\theta$	I(cps)	Area	FWHM	$\beta$	$\Phi$	$\beta_c^h$	$\beta_c^h$	$\beta_c^f$	$\beta_G^f$	<Dv>
1	2,122	35,2072	73,293	13,505	0,149	0,184	0,809	0,087	0,124	0,082	0,079	1123
2	2,123	35,2072	71,651	12,929	0,147	0,180	0,815	0,081	0,124	0,077	0,079	1203
3	2,271	35,2072	73,272	13,479	0,149	0,184	0,810	0,086	0,124	0,081	0,079	1137
4	2,381	35,2103	76,212	15,273	0,153	0,200	0,763	0,124	0,111	0,120	0,057	
5	2,276	35,2072	73,265	13,471	0,149	0,184	0,810	0,086	0,124	0,081	0,079	1141
6	2,277	35,2071	76,510	14,710	0,152	0,192	0,791	0,102	0,120	0,098	0,073	948
7	2,005	35,2072	73,641	13,574	0,149	0,184	0,808	0,087	0,124	0,083	0,078	1121
8	2,055	35,2073	74,043	13,818	0,150	0,187	0,804	0,091	0,123	0,087	0,077	1070
9	2,201	35,2027	73,456	13,595	0,149	0,185	0,805	0,089	0,123	0,085	0,077	1089
10	2,05	35,2073	73,631	13,637	0,149	0,185	0,805	0,090	0,122	0,085	0,077	1084
11	2,247	35,2062	74,013	13,644	0,148	0,184	0,803	0,090	0,121	0,086	0,074	1076
12	2,062	35,2072	73,688	13,677	0,149	0,186	0,803	0,091	0,122	0,087	0,076	1068
13	2,277	35,2062	74,02	13,657	0,148	0,185	0,802	0,091	0,121	0,087	0,074	1070
14	2,282	35,2081	77,571	15,675	0,155	0,202	0,767	0,123	0,114	0,118	0,062	
15	2,164	35,2073	77,471	15,259	0,155	0,197	0,787	0,107	0,121	0,103	0,075	903
16	2,046	35,2073	72,024	13,149	0,148	0,183	0,811	0,085	0,123	0,080	0,078	1152
17	2,285	35,2067	72,502	13,342	0,147	0,184	0,799	0,093	0,119	0,088	0,071	1048
18	3,145	35,2131	76,222	16,575	0,167	0,217	0,768	0,131	0,123	0,127	0,078	
19	2,186	35,2072	73,435	13,59	0,149	0,185	0,805	0,089	0,123	0,085	0,077	1090
20	2,192	35,2093	78,757	16,445	0,157	0,209	0,752	0,137	0,109	0,132	0,053	
									Desviación Estándar		73,61	
									Desviación Estándar (%)		6,79	

Tabla de estimación del error instrumental para la reflexión 111 de la muestra BGSL4.

## ANEXO 5

### Tablas de resultados obtenidas del programa AWPX2

BPCR1	A	B o R	Lo R	FF	V(x10 <sup>6</sup> )	Ts	E	R	Desviación relativa	
									Tamaños	Tensiones
Prisma	Medias	590	602	5593	9,480	1,986	1257	0,00089	0,1766	0,538
	Medias2	670	683	6351	9,479	2,907	1427	0,00112	0,1842	
Cilindro	Medias		679	6851	10,090	2,480	1354	0,00089	0,1747	0,716
	Medias2		835	8425	10,090	4,613	1665	0,00112	0,1815	
Esfera	Medias			913		398	736	0,00085	0,2208	0,74
	Medias2			1136		767	916	0,00107	0,2434	0,748

Resultados obtenidos mediante el programa AWPX2, empleando el método Kojdecki.

Donde:

A: Tamaño según la dirección 100 (Å).

B: Tamaño según la dirección 010 (Å).

L: Tamaños según la dirección 001 (Å).

R: Radio de la base para aproximación cilindro / radio de la esfera para aproximación esfera (Å).

FF: Factor de forma (L/A para prisma, L/R para cilindro).

V: Volumen de cristalito (Å<sup>3</sup>).

Ts: Tamaño estandarizado (raíz cúbica de V).

E: Deformación de segundo orden según distribución de deformaciones.

R: Error debido a la aproximación final del perfil real.

